

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-316537

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/08  
C08J 5/00  
C08K 3/22  
C08K 3/24  
C08K 3/38  
C08K 5/10  
C08K 5/14  
C08K 5/3477  
C08K 9/06  
C08L 23/12  
C08L 23/16  
C08L 23/26  
C08L 31/04  
C08L 33/02  
C08L 33/06  
C08L 33/08  
C08L 53/02  
C08L 91/00  
G02B 6/44  
H01B 7/295

(21)Application number : 2000-261974

(71)Applicant : RIKEN VINYL INDUSTRY CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUHIKO

OKUBO KEN

KISHIMOTO SHINICHI

NISHIGUCHI MASAMI

YAMADA HITOSHI

HASHIMOTO MASARU

(30)Priority

Priority number : 11242821  
2000054497Priority date : 30.08.1999  
29.02.2000Priority country : JP  
JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED PART USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flame-retardant resin composition coping with environmental problems, and to provide a wiring material and other molded articles which use the same.

**SOLUTION:** This flame-retardant resin composition comprising a prescribed amount of (A) a thermoplastic resin component comprising (a) a vinyl aromatic compound-conjugated diene block copolymer, (b) a softening agent, (c) ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer, (d1) at least one kind of ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-(meth)acrylic acid copolymer, and an ethylene-(meth)acrylate copolymer, (e) polypropylene resin, (f) a modified polyethylene resin, and (p) an acrylic rubber, and (g) a prescribed amount of an organic peroxide, (h) a prescribed amount of a cross-linking auxiliary, and (B) a prescribed amount of a metal hydroxide, wherein the metal hydroxide is pretreated with a prescribed amount of silane coupling agent, characterized by being heated and kneaded at a temperature above the melting temperature of (A) the thermoplastic resin component.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	24.07.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3515501
[Date of registration]	23.01.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-316537

(P2001-316537A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 23/08		C 08 L 23/08	2H050
C 08 J 5/00	C E R	C 08 J 5/00	4F071
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	4J002
3/24		3/24	5G315
3/38		3/38	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L		(全 41 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2000-261974 (P2000-261974)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000. 8. 30)

(31) 優先権主張番号 特願平11-242821

(32) 優先日 平成11年8月30日 (1999. 8. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-54497 (P2000-54497)

(32) 優先日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72) 発明者 小林 和彦

神奈川県横浜市磯子区杉田3-26-7

(72) 発明者 大久保 謙

神奈川県川崎市多摩区長沢3-8-5-505

(72) 発明者 岸本 進一

東京都大田区東糀谷1-9-9

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物とそれを用いた成形部品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 環境問題に対応した難燃性樹脂組成物、それを用いた配線材、その他の成形物品の提供。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物と共役ジエンブロック共重合体、(b) 軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 変性ポリエチレン樹脂、(p) アクリルゴムからなる熱可塑性樹脂成分(A)に対して、(g) 有機パーオキシド、(h) 架橋助剤、並びに金属水和物(B)を所定の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、その所定量がシランカップリング剤で前処理された金属水和物である、前記組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなる難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～55 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～80 重量%、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 5～80 重量%、(e) ポリプロピレン樹脂 0～50 重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量%、並びに (p) アクリルゴム 0～45 重量% からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】 (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～30 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～20 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～20 重量%、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 35～80 重量%、(e) ポリプロピレン樹脂 0～35 重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量%、並びに (p) アクリルゴム 0～45 重量% からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属

水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】 (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～40 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～80 重量%、(d 2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム 5～50 重量%、(e) ポリプロピレン樹脂 0～50 重量%、並びに (f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量% からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 25 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも 1/4 量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】 (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～55 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～80 重量%、(d 1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 5～80 重量%、(d 2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム 5～50 重量%、(e) ポ

リプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項5】(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量( $\Delta H_m$ )が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに

(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項6】(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～30重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～20重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～20重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種35～80重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点

(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量( $\Delta H_m$ )が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～35重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに

(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分

(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

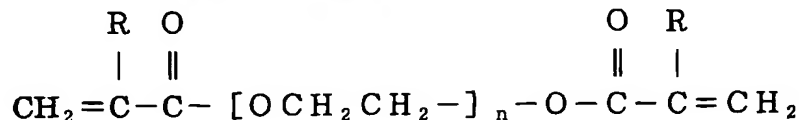
【請求項7】(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～40重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点(Tm)が163℃以下であり、かつ結晶融解熱量( $\Delta H_m$ )が55J/g以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、並びに(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%からな

る熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、  
(g) 有機パーオキサイド 0.01~0.6 重量部、  
(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤 0.03~1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50~300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 2.5 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも 1/4 量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】 (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3~55 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0~40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0~80 重量%、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ) アクリル酸エステル共重\*



(ここで、R は H または  $\text{CH}_3$  であり、n は 1~9 の整数である。) で表される (メタ) アクリレート系架橋助剤であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 10】 前記金属水和物 (B) が水酸化マグネシウムであることを特徴とする請求項 1~9 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 11】 シランカップリング剤が、末端にビニル基および/またはエポキシ基を有するシラン化合物であることを特徴とする請求項 1~10 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】 エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 (d1) が、酢酸ビニル成分含有量 25 重量%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする請求項 1、2、4、5、6 又は 8 に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 13】 熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、メラミンシアヌレート を 3~70 重量部含有

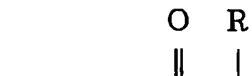
\* 合体の少なくとも 1 種 5~80 重量%、(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム 5~50 重量%、(e) 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点 ( $T_m$ ) が 163℃ 以下であり、かつ結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が 55 J/g 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂 0~85 重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0~30 重量%並びに (p) アクリルゴム 0~45 重量%からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01~0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤 0.03~1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50~300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】 前記架橋助剤 (h) が、一般式

【化 1】



することを特徴とする請求項 1~12 のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 14】 熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種を 0.5~20 重量部含有することを特徴とする請求項 1~13 のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 15】 請求項 1~14 のいずれか 1 項記載の難燃性樹脂組成物を導体、または光ファイバ素線または/および光ファイバ心線の外側に被覆層として有することを特徴とする成形物品。

【請求項 16】 請求項 1~14 のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形部品。

【請求項 17】 請求項 1~14 のいずれか 1 項に記載の難燃性樹脂組成物において、(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得

7  
られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂、(p) アクリルゴム、(g) 有機パーオキサイド、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を同時に、前記樹脂成分(a)~(f)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項18】 請求項1~14のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物において、第一工程として(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂並びに(p) アクリルゴムを加熱・混練して熱可塑性樹脂成分(A)を得た後に、第二工程でこの樹脂成分(A)と(g) 有機パーオキサイド、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加工時において架橋設備を必要とせずに、機械特性と柔軟性、耐熱性に優れ、しかも難燃性に優れた難燃性樹脂組成物と該組成物を被覆材とする配線材、光ファイバコードその他の成形部品に関するものである。より詳しくは、本発明は、電気・電子機器の内部ないしは外部配線に使用される絶縁電線、電気ケーブル、電気コードや光ファイバ心線、光ファイバコードなどの被覆材として、または電源コード等のモールド材料、チューブ、シートとして好適な難燃性樹脂組成物およびそれを用いた配線材その他の成形部品に関し、加工後に架橋設備等の特殊な設備を必要とせずに耐熱性、柔軟性、耐外傷性に優れた難燃性樹脂組成物であり、特に、埋立、燃焼などの廃棄時において、重

金属化合物の溶出や、多量の煙、有害ガスの発生がなく、かつ、使用後のリサイクル処理に適し、環境問題に対応した難燃性樹脂組成物およびそれを用いた配線材その他の成形部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線・ケーブル・コードや光ファイバ心線、光ファイバコードなどには、難燃性、耐熱性、機械特性(例えば、引張特性、耐摩耗性)など種々の特性が要求されている。このため、これらの配線材に使用される被覆材料としては、ポリ塩化ビニル(PVC)コンパウンドや、分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合したポリオレフィンコンパウンドが主として使用されていた。しかし、これらを適切な処理をせずに廃棄し、埋立てた場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤が溶出したり、また燃焼した場合には、被覆材料に含まれるハロゲン化合物から有害ガスが発生することがあり、近年、この問題が議論されている。このため、環境に影響をおよぼすことが懸念されている有害な可塑剤や重金属の溶出や、ハロゲン系ガスなどの発生の恐れがないノンハロゲン難燃材料で被覆した配線材の検討が行われている。ノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させており、例えばエチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体などのエチレン系共重合体に、難燃剤として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水和物を多量に配合した材料が配線材に使用されている。

【0003】 電気・電子機器の配線材に求められる難燃性、耐熱性、機械特性(例えば引張特性、耐摩耗性)などの規格は、UL、JISなどで規定されている。特に、難燃性に関しては、要求水準(その用途)などに応じてその試験方法が変わってくる。したがって実際は、少なくとも要求水準に応じた難燃性を有すればよい。例えば、UL1581(電線、ケーブルおよびフレキシブルコードのための関連規格(Reference Standard for Electrical Wires, Cables and Flexible Cords))に規定される垂直燃焼試験(Vertical Flame Test)(VW-1)や、JIS C 3005(ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法)に規定される水平試験や傾斜試験に合格する難燃性などがそれぞれ挙げられる。この中で、これまで、ノンハロゲン難燃材料に、VW-1や傾斜試験に合格するような高度の難燃性を付与する場合、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体などの



エチレン系共重合体の樹脂成分100重量部に対して、難燃剤である金属水和物を150～200重量部配合する必要がある、この結果として、被覆材料の引張特性や耐摩耗性などの機械特性が著しく低下するという問題があった。この問題を解決するために、金属水和物の配合量を減少させ（例えば、樹脂100重量部に対して、難燃剤である金属水和物を120重量部程度）、赤リンを配合する方法がとられている。ところで、現在、電気・電子機器に使用されているポリ塩化ビニルコンパウンドやハロゲン系難燃剤を配合したポリオレフィンコンパウンドを被覆材料とする配線材は、配線材の種類や接続部を区別することを目的として、電線・ケーブル・コードの表面に印刷をおこなったり、数種類の色に着色して使用されている。ところが、高度の難燃性と機械特性を両立させるために金属水和物と赤リンを配合したノンハロゲン被覆材料は、赤リンの発色のため、その上に印刷することやまたは任意の色に着色することができず、容易に種類や接続部を区別することができる配線材が得られないという問題がある。さらに、リンを含む難燃材料から廃棄後に放出されるリンについても、環境への影響、例えば富栄養化による水資源の汚染などが問題となっている。

【0004】また、電気・電子機器に使用される配線材については、連続使用の状態で80℃～105℃、さらには、125℃の耐熱性が要求される場合がある。このような場合、配線材に高耐熱性を付与することを目的として、被覆材料を電子線架橋法や化学架橋法などによって架橋する方法がとられている。しかしながら、架橋処理された配線材は、被覆材料の耐熱性が向上している反面、その再溶融が不可能であるため、再利用が難しく、リサイクル性が悪いことが指摘されている。例えば、導体に使用されている金属を回収する場合にも、被覆材を燃焼するなどしなければならぬ場合が多く、従来のハロゲン又はリンを含有する被覆材に伴う前記環境への問題を避けることができない。さらに電子線架橋設備や化学架橋設備など特別の設備を準備しなければならず、設備費や電線のコスト高を招き汎用性を低下させる要因となる。

【0005】一方、このような架橋を行わない配線材で80℃～105℃程度の耐熱性を実現する方法としては、ポリプロピレン系樹脂など高い融点を有する樹脂を用いる方法がある。しかし、このような樹脂は、耐熱性は良好であるものの、柔軟性に乏しく、それを被覆した配線材を曲げた場合、表面が白化する現象がみられる。現在、電気・電子機器に使用されているポリ塩化ビニルコンパウンドを被覆した配線材には、この白化現象がみられない。一方、金属水和物を多量に配合したノンハロゲン難燃材料を被覆した配線材では、架橋の有無に関わらず、この白化現象が激しい。そこで、配線材として、現行の折り曲げにより白化してしまうノンハロゲン難燃

材料を使用することにはなお改善が求められている。ポリ塩化ビニルコンパウンドを被覆した配線材の使用温度は通常UL定格温度で80℃又は105℃程度であることから、この配線材を代替するノンハロゲン難燃材料も、この耐熱性を有することが必要になる。具体的には、UL80℃の耐熱性には121℃の雰囲気での加熱変形試験、加熱老化試験が、またUL105℃の耐熱性には、136℃の雰囲気での加熱変形試験、加熱老化試験などが求められていることから、代替するノンハロゲン難燃材料は、少なくとも121℃、好ましくは136℃で溶融しないことが必要になる。その他、電源プラグ等の成形部品についても上記と同様の問題があり、耐熱性、柔軟性、難燃性を有しており、リサイクル可能で再成形可能な成形部品の開発が求められている。

【0006】電子機器用に使用される電子機器用配線においてはUL規格で規定されている特に厳しい垂直難燃規格（UL1581 VW-1）に合格することが必要となる。しかし上述のようなポリプロピレン樹脂など高い融点を有する樹脂を用い、金属水和物を多量に配合しても難燃性が大きく向上させることは困難であり、厳しい難燃規格である垂直難燃規格に適合しない。また家電品等に用いられる電線被覆材には例えばUL規格で規定されている力学的特性が求められており、伸び100%、抗張力10.3MPa以上が要求されている。特に電源コードの場合は、束ねられて出荷されるため、さらに優れた柔軟性が必要とされる。また一方、電線以外のチューブや電線部品、シートその他、電源プラグなどの成形部品についても同様な加熱変形特性、難燃特性、力学的強度、および柔軟性が求められている。特に電線の保護や接続、建材用途のシートやチューブについては表面の柔軟性とともに関係が要求されるが、従来のノンハロゲン材料ではこれらの特性を同時に満足することは困難であった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決し、難燃性、耐熱性、機械特性に優れ、かつ埋立、燃焼などの廃棄時においては、重金属化合物の溶出や、多量の煙、有害性ガスの発生がなく、昨今の環境問題に対応した難燃性樹脂組成物と成形物品を提供することを目的とする。さらに本発明は、これらの特性を満足しながら、被覆材料の再溶融が可能のために再利用でき、折り曲げても白化することなく、また傷つきにくく、特に高度の難燃性及び柔軟性を併せ持った難燃性樹脂組成物およびそれを使用した配線材、光ファイバ心線、光ファイバコード、その他の成形部品を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題は以下の発明により解決された。

(1) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体

10

20

30

40

50



とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0009】(2)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～30重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～20重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～20重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種35～80重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～35重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%、並びに(p)アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重

量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

10 【0010】(3)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～40重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、並びに(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%からなる熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、(g)有機パーオキサイド0.01～0.6重量部、(h)(メタ)アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物(B)50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物(B)は、

(i)前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が25重量部以上；

(ii)前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも1/4量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

40 【0011】(4)(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b)非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c)エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1)エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、またはエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(d2)エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)ポリプロピレン樹脂0～50重量%、(f)不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹

脂 0～30 重量%並びに (p) アクリルゴム 0～45 重量%からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0012】(5) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～55 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～80 重量%、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 5～80 重量%、(e) 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点

(Tm) が 163℃以下であり、かつ結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が 55 J/g 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂 0～85 重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量%、並びに

(p) アクリルゴム 0～45 重量%からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0013】(6) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～30 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～20 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～20 重量%、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン- (メタ) アクリル酸共重合体、またはエチレン- (メタ) アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種 35～80 重量%、(e) 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点

(Tm) が 163℃以下であり、かつ結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が 55 J/g 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂 0～35 重量%、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量%、並びに

(p) アクリルゴム 0～45 重量%からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、(h) (メタ) アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8 重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300 重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(i) 前記金属水和物 (B) が 50 重量部以上 100 重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が 50 重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合は、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0014】(7) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 2 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 3～40 重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 0～40 重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 0～80 重量%、(d2) エチレン・プロピレン共重合体 5～50 重量%、(e) 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点 (Tm) が 163℃以下であり、かつ結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が 55 J/g 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂 0～85 重量%、並びに (f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂 0～30 重量%からなる熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して、

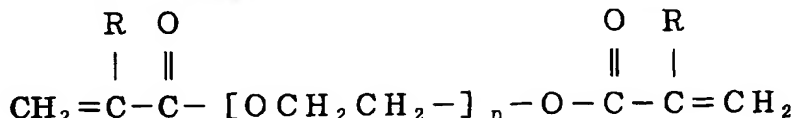
(g) 有機パーオキサイド 0.01～0.6 重量部、

(h) (メタ)アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤 0.03～1.8重量部、並びに金属水和物 (B) 50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物 (B) は、

(イ) 前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が25重量部以上；

(ii) 前記金属水和物(B)が100重量部以上300重量部以下の場合は、金属水和物(B)の少なくとも1/4量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【0015】(8) (a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体3～55重量%、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤0～40重量%、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体0～80重量%、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種5～80重量%、(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム5～50重量%、(e)\*



【0017】（ここで、RはHまたはCH<sub>3</sub>であり、nは1～9の整数である。）で表される（メタ）アクリレート系架橋助剤であることを特徴とする（1）～（8）項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(10) 前記金属水和物(B)が水酸化マグネシウムであることを特徴とする(1)～(9)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(11) シランカップリング剤が、末端にビニル基および／またはエポキシ基を有するシラン化合物であることを特徴とする(1)～(10)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物。

(12) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-  
(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-  
(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種(d  
1)が、酢酸ビニル成分含有量25重量%以上のエチレ  
ン-酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする

(1)、(2)、(4)、(5)、(6)又は(8)項に記載の難燃性樹脂組成物。

(13) 熱可塑性樹脂成分(A) 100重量部に対し、メラミンシアヌレート(3)を3~70重量部含有するこ 50

\* 示差走査熱量計により測定されるポリプロピレン成分の融点（ $T_m$ ）が $163^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつ結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）が $55\text{ J/g}$ 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分とするポリプロピレン樹脂0～85重量%、（f）不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂0～30重量%並びに（p）アクリルゴム0～45重量%からなる熱可塑性樹脂成分（A）100重量部に対して、（g）有機パーオキシド0.01～0.6重量部、（h）（メタ）アクリレート系および／またはアリル系架橋助剤0.03～1.8重量部、並びに金属水和物（B）50～300重量部の割合で含有し、前記金属水和物（B）は、

(イ) 前記金属水和物(B)が50重量部以上100重量部未満の場合は、前記熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してシランカップリング剤で前処理された金属水和物が50重量部以上；

(ii) 前記金属水和物 (B) が 100 重量部以上 300 重量部以下の場合、金属水和物 (B) の少なくとも半量が、シランカップリング剤で前処理された金属水和物である組成の混合物であって、前記熱可塑性樹脂成分 (A) の熔融温度以上で加熱・混練してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(9) 前記架橋助剤(h)が、一般式

【0 0 1 6】

【化2】

とを特徴とする(1)～(12)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

【0018】(14)熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を0.5~20重量部含有することを特徴とする(1)~(13)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物。

(15)(1)～(14)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物を導体、または光ファイバ素線または／および光ファイバ心線の外側に被覆層として有することを特徴とする成形物品。

(16) (1)～(14)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形部品。

【0019】(17)(1)～(14)項のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物において、(a)ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および／またはこれを水素添

加して得られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂、(p) アクリルゴム、(g) 有機パーオキサイド、(h) (メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を同時に、前記樹脂成分(a)~(f)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【0020】(18)(1)~(14)項のいずれか1項記載の難燃性樹脂組成物において、第一工程として

(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂並びに(p) アクリルゴムを加熱・混練して熱可塑性樹脂成分(A)を得た後に、第二工程でこの樹脂成分(A)と(g) 有機パーオキサイド、(h)

(メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤、並びに金属水和物(B)を、前記熱可塑性樹脂成分(A)の熔融温度以上で加熱・混練し、架橋処理することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【0021】本発明においては、樹脂成分とともに含有される有機パーオキサイドの量、架橋助剤の量および種類を上記範囲内に適切に設定して、架橋密度の低いルーズな架橋構造とするとともに、特定の金属水和物を選択することにより多量の金属水和物を配合することが可能になる。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明の難燃性樹脂組成物の各成分について説明する。

#### (A) 熱可塑性樹脂成分

熱可塑性樹脂成分(A)とは、(a) ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブ

ロック共重合体、および/またはこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体、(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤、(c) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、

(d1) エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも1種および/または(d2) エチレン・プロピレン共重合体ゴム、(e) ポリプロピレン樹脂、(f) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性した変性ポリエチレン樹脂、並びに(p) アクリルゴムからなる。

#### 【0023】(a) 成分 ブロック共重合体

本発明の成分(a)は、ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とした少なくとも2個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物をその構成成分の主体とした少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体又はこれを水素添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、あるいはこれらの水素添加されたものを挙げることができる。上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体及び/又は水添ブロック共重合体を意味する)は、ビニル芳香族化合物を5~60重量%、好ましくは、20~50重量%含む。ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックAは好ましくは、ビニル芳香族化合物のみから成るか、または50重量%より多い、好ましくは70重量%以上のビニル芳香族化合物と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物及び/又は水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。(水素添加された)共役ジエン化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックBは好ましくは、(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または50重量%より多い、好ましくは70重量%以上の(水素添加された)共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックである。これらのビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中のビニル芳香族化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物由来の繰り返し単位の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなっているもよい。ビニル芳香族化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックA或いは(水素添加された)共役ジエン化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、それぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0024】(水添)ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。共役ジエン化合物をその構成成分の主体とする重合体ブロックBにおけるマイクロ構造は任意に選ぶことができる。例えばポリブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が20~50%、特に25~45%であるものが好ましく、ブタジエンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。ポリイソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。上記構造を有する本発明に用いる(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは100,000~550,000、特に好ましくは100,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。(水添)ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0025】これらの(水添)ブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。また、例えば、上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、SBS(スチレン・ブタジエンブロックコポリマー)、SIS(スチレン・イソプレンブロックコポリマー)、SEBS(水素化SBS)、SEPS(水素化SIS)等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい(水添)ブロック共重合体は、スチレンをその構成成分の主体とする重合体ブロックAと、イソプレンをその構成成分の主体としかつイソプレンの70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる重量平均分子量が50,000~550,000の水添

ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソプレンの90~100重量%が1,4-マイクロ構造を有する上記水添ブロック共重合体である。この(a)成分の使用量は熱可塑性樹脂成分(A)中、3~55重量%である。この(a)成分が3重量%より少ないと、強度、伸びが大きく低下するだけでなく、(b)成分のブリードが生じたり、加熱変形特性が大きく低下したり、耐熱特性も低下する。また55重量%より多い場合、押し出し成形性が著しく低下するだけでなく、難燃性、ヒートショック性等も著しく低下する。(d2)成分のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する場合には、成分(a)の配合量は熱可塑性樹脂成分(A)中3~40重量%である。エチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する際、押出負荷を低減させるために加えられる非芳香族系ゴム用軟化剤のブリードを抑制する目的で、(a)成分は熱可塑性樹脂成分(A)中、3重量%以上とする。配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持しつつ、強度、加熱変形特性や押し出し特性等を持するためには、成分(a)の範囲は樹脂成分(A)中3~30重量%であることが好ましい。

【0026】(b)成分 非芳香族系ゴム用軟化剤  
本発明の成分(b)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましい。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~500 cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示すものが好ましい。成分(b)の配合量は、熱可塑性樹脂成分(A)中0~40重量%である。これが40重量%より多いと、力学的強度が大きく低下するだけでなく、難燃性や加熱変形性も大きく低下する。(d2)成分のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する場合には、押出性が著しく低下するため、この場合は押出性を向上させるために(b)成分は好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上とする。エチレン-プロピレン共重合体ゴムが加えられた系においても、ポリプロピレンの配合量が多い場合においては、ポリプロピレンは混練り架橋時において架橋に



関与せず、しかも分子量低下を引き起こし、流動層として働くため、(b)成分がなくても押出性を損なわずに加工することが可能となる。配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持しつつ、強度、加熱変形特性や押し出し特性等を保持するためには、成分(b)の範囲は樹脂成分(A)中0~20重量%であることが好ましい。成分(b)の一部を、有機パーオキサイド存在下での熱処理の後に配合することもできるが、ブリードアウトを生じる要因となることがある。成分(b)は、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0027】(c)成分 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体

本発明の(c)成分としては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(c)は、好ましくは、エチレンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、LDPE(低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、EBR(エチレン・ブタジエンゴム)、及びシングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体等が挙げられる。このなかでも、シングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(c)の密度は、0.940g/cm<sup>3</sup>以下が好ましく、より好ましくは0.930g/cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは0.925g/cm<sup>3</sup>以下、特に好ましくは0.915g/cm<sup>3</sup>以下である。この密度が高くなると、金属水和物の高充填が難しくなり、樹脂組成物やそれを被覆した配線材の柔軟性が低下するという問題が生ずるからである。この密度の下限には特に制限はないが、通常0.850g/cm<sup>3</sup>程度を下限とする。また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(c)としては、メルトフローインデックス(AS TM D-1238)が0.5~30g/10分のものが好ましい。

【0028】本発明におけるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、シングルサイト触媒の存在下に合成されるものや通常の直鎖型低密度ポリエチレンや超低密度ポリエチレン等が挙げられるが、中でもシングルサイト触媒の存在下に合成されるものが好ましく、その製法としては、特開平6-306121号公報や特表平7-500622号公報などに記載されている公知の方法を用いることができる。シングルサイト触媒は、重合活性点が単一であり、高い重合活性を有するものであり、メタロセン触媒、カミンスキー触媒とも呼ばれており、この触媒を用いて合成したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、分子量分布と組成分布が狭いという特徴がある。こ

のようなシングルサイト触媒存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、高い引張強度、引裂強度、衝撃強度などを有することから、金属水和物を高充填する必要があるノンハロゲン難燃材料(配線材の被覆材料)に使用した場合、高充填された金属水和物による機械特性の低下を小さくすることができるという利点がある。反面、シングルサイト触媒を用いて合成したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いる場合、通常のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を用いる場合と比べて、10 溶解粘度の上昇や溶解張力の低下がおり、成形加工性に問題が生ずる。この点については、シングルサイト触媒として非対称な触媒を用いて長鎖分岐を導入し(Constrained Geometory Catalytic Technology)、または合成の際に2つの重合槽を連結することで分子量分布に2つのピークをつくる(Advanced Performance Terpolymer)ことで、その成形加工性を改良したものもある。

【0029】本発明において用いられるシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(c)としては、前記成形加工性を改良したものが好ましく、このようなものとしては、Dow Chemical社から、「AFFINITY」「ENGAGE」(商品名)が、Exxon Chemical社から、「EXACT」(商品名)が、宇部興産社から「ユメリット」(商品名)が上市されている。

【0030】(c)成分の配合量は、熱可塑性樹脂成分(A)中、0~80重量%であり、好ましくは0~60重量%であり、さらに好ましくは0~40重量%である。この配合量が多すぎると難燃特性が低下するだけでなく、加熱変形特性も低下する。(c)成分は、本発明においては必須成分ではないが、強度を向上させる働きがある。特に高い強度が求められる電線や非常に高い耐摩耗性を有する電線においては(c)成分を多く加えた方がよい。(c)成分の導入により特に高い耐摩耗性や強度を保持することが可能である。特に密度が0.89以上、より好ましくは0.90以上、さらに好ましくは0.910以上のシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を導入すると、40 高い耐摩耗性や非常に高い強度が得られる。さらにこの成分を多く加えることにより、耐油性を大幅に向上させることができる。これは(c)成分を導入することにより、ポリマー部分の架橋密度が上がるためであると考えられる。(c)成分を40重量%以上の如く多く導入することにより、柔軟成分が減少し、組成物や電線の柔軟性は乏しくなるが、特に(d2)成分と共にベース材料として使用される場合においては、ベース材料100重量部に対し例えば水酸化マグネシウムを200重量部以上加えても高い耐摩耗性と強度を維持することが可能であり、高い難燃性を有し、しかも強度、耐摩耗性が必要

とされる材料、電線においては非常に有用である。また密度 0.900 以上、さらに好ましくは 0.910 以上のシングルサイト触媒の存在下に合成されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を大量に導入すると、高い耐油特性が得られる。配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持するためには、(c) 成分の範囲は樹脂成分 (A) 中、0~20 重量%であることが好ましい。

【0031】(d1) 成分 エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の少なくとも 1 種

本発明の (d1) 成分としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体 (例えばエチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体など) の少なくとも 1 種が用いられる。このうちさらに難燃性を向上させるためにはエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用するのが好ましい。さらに難燃性を向上させるためには、エチレン以外の共重成分の含有量が 23 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 25 重量%以上、さらに好ましくは 28 重量%以上である。例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体の場合、酢酸ビニル (VA) 成分含有量が 23 重量%以上であるものが好ましい。また MFR は流動性の面から 0.3 以上、強度保持の面から 30 以下が好ましい。(d1) 成分の配合量は熱可塑性樹脂成分 (A) 中、5~80 重量%であり、好ましくは 15~65 重量%である。(d1) 成分の配合量が 5 重量%より少ないと、難燃性が低下する。配線材における垂直難燃性を確保するためには、(d1) 成分の配合量を熱可塑性樹脂成分 (A) 中 35 重量%以上とする。またこれが 80 重量%より多い場合、加熱変形特性や耐熱特性、押し出し特性が著しく低下する。

【0032】(d2) 成分 エチレン-プロピレン共重合体ゴム

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物中のベース樹脂に使用されるエチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPM) はエチレンとプロピレンのゴム状共重合体である。ここでエチレン-プロピレン共重合体ゴムとはエチレン成分含量が通常 40~75 重量%程度のものをいう。エチレン、プロピレン以外の第三成分として不飽和基を有する繰返し単位を重合体にもたせたエチレン-プロピレンターポリマー (EPDM) もあるが本発明においては二重結合をもたない EPM を用いる必要がある。EPDM を用いた場合は、本発明の目的である優れた柔軟性と伸びが損なわれるためである。EPM は単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。エチレン-プロピレン共重合体ゴム中のエチレン成分含量は 85~40 重量%が適当である。好ましくは 80~45 重量%

であり、さらに好ましくは 75~50 重量%である。エチレン成分含量が少なすぎると、得られる樹脂組成物の柔軟性が不足し、多すぎる場合には機械的強度が低下する。エチレン-プロピレン共重合体ゴムのムーニー粘度、 $M_{L1+4}$  (100℃) は好ましくは 10~120、より好ましくは 40~100 である。ムーニー粘度が 10 未満の場合は、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が劣ることがある。また 120 を越えたものを用いると成形加工性が悪くなることがあり、特に成形品の外観が悪化する。用いられるエチレン-プロピレン共重合体ゴムの重量平均分子量は 50,000~1,000,000 が好ましく、さらには 70,000~500,000 の範囲が好ましい。重量平均分子量が 50,000 未満の場合は、得られる組成物はゴム弾性が劣ることがある。また、重量平均分子量が 1,000,000 を越えるものを用いると成形加工性が悪くなり特に成形品の外観が悪化することがある。エチレン-プロピレン共重合体ゴムの配合量は熱可塑性樹脂成分 (A) 中、5~50 重量%であり、好ましくは 15~40 重量%である。

(d2) 成分が 5 重量%より少ないと、伸び、柔軟性、フィラー受容性が低下する。またこれが多すぎると力学的強度の低下を招く。本発明の難燃性樹脂組成物においては (d1) 成分および/または (d2) 成分の少なくとも 1 種が用いられ、それぞれ単独で使用してもよいし、両者を混合して使用してもよい。混合して使用する場合は、熱可塑性樹脂成分 (A) 中、(d1) 成分は 5~80 重量%、(d2) 成分は 5~50 重量%とするのが好ましい。

【0033】(e) 成分 ポリプロピレン樹脂

本発明に用いることのできるポリプロピレン樹脂としては、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体や、プロピレンと他の少量の  $\alpha$ -オレフィン (例えば 1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等) との共重合体 (アタクチックポリプロピレン) が挙げられる。ここでエチレン-プロピレンランダム共重合体はエチレン成分含量が 1~4 重量%程度のものをいい、エチレン-プロピレンブロック共重合体はエチレン成分含量が 5~20 重量%程度のものをいう。

【0034】本発明の (e) 成分のポリプロピレン樹脂は、示差走査熱量計により測定された融点 ( $T_m$ ) が 163℃以下であり、かつ結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) が 55 J/g 以下であるアタクチックポリプロピレン重合体を主成分として含有してもよい。ここで「主成分とする」とは好ましくは (e) 成分の 50 重量%以上含有することをいう。ここで、図 1 を参照して、本発明における融点 ( $T_m$ ) および結晶融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) の測定方法について説明する。本発明においてアタクチックポリプロピレン重合体の示差走査熱量計 (以下、DSC と略す) 測定は、通常の条件に従い、昇温速度 10℃/分、窒素



雰囲気で行う。アタクチックポリプロピレン重合体が単独重合体の場合には、温度の上昇とともに、大きな吸熱ピークが1つ観測される。アタクチックポリプロピレン重合体がプロピレン成分とその他のオレフィン成分との共重合体である場合には、吸熱ピークは2つ以上観測される。図1に示すDSCチャートは、ブテン-1成分とプロピレン成分からなるアタクチックポリプロピレン重合体のものであるが、2つの大きな吸熱ピークがみられる。図1において温度の低いほうのピークがブテン-1成分に起因する吸熱ピーク、温度の高いほうのピークがプロピレン成分に起因する吸熱ピークであり、T1、T2はそれぞれの吸熱のピークトップ温度を示す。T2は一般に138~160℃に現れる。吸熱ピークが観察される前後はほとんど熱量-温度曲線は平準であり、吸熱後の熱量-温度曲線が平準な部分Dから温度が低いほうへ向かって、熱量が一定となるような直線、すなわちベースラインを引く。そのベースラインと温度T2にピークを有する吸熱曲線から延長した曲線が交わる点をBとする。このベースラインと温度T2にピークを有する吸熱曲線（及びその延長線）とで囲まれる面積から、プロピレン成分の結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）を求めることができる。（なお、Aはブテン-1成分に起因する吸熱ピークについての熱量-温度曲線の平準部であり、これを基準として引いたブテン-1成分についてのベースラインと温度T1にピークを有する吸熱曲線から延長した曲線とが交わる点をCとして示した。）単独重合体の場合は、ピークが1つであるので、吸熱曲線とベースラインとで囲まれる面積が結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）となる。

【0035】本発明で用いることのできるアタクチックポリプロピレン重合体としては、非晶性のポリプロピレンやプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。非晶性ポリプロピレンの場合は、結晶性ポリプロピレン樹脂製造時に副生する樹脂を用いてもよいし、原料から生産してもよい。また、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、所定のプロピレン成分を含有するように原料から製造することができる。この場合、例えば、塩化マグネシウムに担持したチタン担持型触媒とトリエチルアルミニウムを用いて水素の存在下/または水素の不存在下で原料モノマーを重合して得ることができる。

【0036】本発明で用いるアタクチックポリプロピレン重合体は、適宜選択することができるが、融点が163℃以下であり、かつ、結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）が55 J/g以下のものを使用することができる。好ましくは、融点が160℃以下であり、かつ、結晶融解熱量（ $\Delta H_m$ ）が40 J/g以下である共重合体が好ましい。プロピレンと共重合する代表的な単量体としては、ブテン-1があげられる。このアタクチックポリプロピレン重合体の市販品としては、ATF-132、ATF-133（いずれも商品名、宇部興産社製）などを用い

ることもできる。

【0037】この（e）成分のポリプロピレン樹脂は、本発明において熱可塑性樹脂成分（A）を加熱混練して部分架橋物として製造するに際して、その一部を加熱混練後に配合することもできる。加熱混練前に（A）に配合したポリプロピレン樹脂は、その後の加熱混練で、

（g）成分の存在により熱分解して適度に低分子量化する。加熱混練前に配合するポリプロピレン樹脂としては、MFR（ASTM-D-1238、L条件、230℃）が好ましくは0.1~25 g/10分、より好ましくは0.1~10 g/10分、さらに好ましくは0.1~5 g/10分のものを用いる。ポリプロピレン樹脂のMFRが0.1 g/10分未満では、熱処理後でもポリプロピレン樹脂の分子量が低下せず、得られる樹脂組成物の成形性が悪くなることがあり、一方、MFRが25 g/10分を越えると、低分子量となりすぎて、得られる樹脂組成物のゴム弾性が悪化することがある。加熱混練後に配合する場合のポリプロピレン樹脂としては、被覆層を形成する押出し時の条件に合致するものであればよく、MFRが好ましくは5~200 g/10分、より好ましくは8~150 g/10分、更に好ましくは10~100 g/10分のものを用いる。加熱混練後に配合する場合、ポリプロピレン樹脂のMFRが5 g/10分未満では、得られる樹脂組成物の成形性が悪くなることがあり、MFRが200 g/10分を越えると、得られる樹脂組成物のゴム弾性が悪化することがある。

【0038】（e）成分の配合量は熱可塑性樹脂成分（A）中、0~50重量%であり、好ましくは0~35重量%である。これが50重量%を越えると、樹脂組成物が著しく硬くなるだけでなく、力学的強度も低下し、また樹脂混合物表面に傷がつきやすくなる問題がある。但しアタクチックポリプロピレンを使用する際には、熱可塑性樹脂成分（A）中、0~85重量%であり、好ましくは5~85重量%、さらに好ましくは5~50重量%の範囲で使用することができる。これは多くの非晶成分から構成されているため、水酸化マグネシウムを加えても力学的強度の低下が抑えられるためである。またアタクチックポリプロピレンの場合、そのアタクチック部位の量の制御により柔軟性を制御可能であるため、これを多少多く加えても、ある程度の柔軟性を保持することができる。このアタクチックポリプロピレンを50重量%以上加える利点としては、耐油性の向上が挙げられる。

【0039】配線材において高度な難燃性である垂直難燃性を保持しつつ、強度、加熱変形特性や押し出し特性等を保持するためには、（e）成分の範囲は成分（A）中0~35重量%であることが好ましい。（d2）成分のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを使用する場合には、（e）成分の配合量は熱可塑性樹脂成分（A）中、0~30重量%であることが好ましいが、柔軟性を求め

ない場合には0～50重量%を用いることができる。この(e)成分を30重量%以上加えることにより柔軟性は乏しくなるものの、(a)成分や(b)成分を極端に減少させても押し出し加工性を保つことが可能となり、

(c)成分を多く加えることにより、加工性に優れ、耐油性、高強度、高耐摩耗性の材料、電線を得ることが可能となる。この場合においても、アタクチックポリプロピレンを使用する際においては、熱可塑性樹脂成分

(A)中、0～85重量%であり、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは5～50重量%の範囲で使用することができる。なお、(e)成分は耐熱性を確保しながら樹脂組成物の押し出し性を良好にする作用を有するが、高い耐熱性が要求されないときは(e)成分を省くこともできる。(e)成分を使用しない場合は通常、

(b)成分の使用量を調整して、全体として押し出し性のよい樹脂組成物となるようにする。さらに配線材においてUL105℃定格の電線の加熱変形性(136℃)を保持する為には、ポリプロピレン樹脂としてホモポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。配合量としてはホモポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体の少なくとも1種を熱可塑性樹脂成分

(A)中、15重量%以上加えることが好ましい。

【0040】(f)成分 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したポリオレフィン樹脂不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されるポリオレフィン樹脂としては、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。本発明において成分(f)とは、これらの樹脂を不飽和カルボン酸やその誘導体(以下、これらを併せて不飽和カルボン酸等という)で変性した樹脂のことである。変性に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などを挙げることができる。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等を有機パーオキシドの存在下に加熱、混練することにより行うことができる。マレイン酸による変性量は通常0.1～7重量%程度である。この不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したポリオレフィン樹脂を加えることにより、得られる樹脂組成物の伸びを大きくすると共に強度を保持する効果があり、さらに体積固有抵抗を高く保つことが可能となる。このポリオレフィン系樹脂を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性したものは、金属水和物による機械特性の低下を緩和する効果や電線の白化を防ぐ効果もある。(f)成分の配合量は(A)中、0～30重量%である。(f)成分は必ずし

も必須成分ではないが、上記の効果を付加するためには加えた方が好ましい。この(f)成分の配合量が多すぎると、難燃性が著しく低下するだけでなく、電線の押し出し特性が大幅に低下することがある。

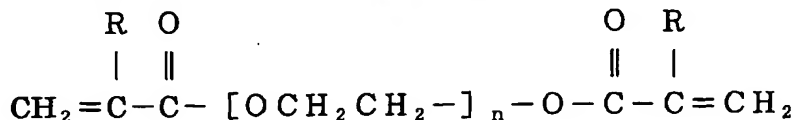
【0041】(p)成分 アクリルゴム

アクリルゴムは単量体成分としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルと各種官能基を有する単量体を少量共重合させて得られるゴム弾性体であり、共重合させる単量体としては、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン等を適宜使用することができる。具体的には、Nipol AR(商品名、日本ゼオン社製)、JSR AR(商品名、JSR社製)等を使用することができる。特に単量体成分としてはアクリル酸メチルを使用するのが好ましく、その場合には、エチレンとの2元共重合体や、これにさらにアクリル酸等のカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素をモノマーとして共重合させたり、を第3成分として加えた3元共重合体を特に好適に使用することができる。具体的には、2元共重合体の場合にはベイマックDやベイマックDLSを、3元共重合体の場合にはベイマックG、ベイマックHG、ベイマックLS、ベイマックGLS(商品名、いずれも三井・デュボンポリケミカル社製)を使用することができる。アクリルゴムを加えることにより組成物や電線等の成形体の難燃性は大幅に向上する。さらにこのアクリルゴムを配合することにより、皮むきの際にひげ状に被覆材を伸ばすことなく皮むき性が良好になる。本発明においてアクリルゴムは、樹脂成分中45重量%以下、好ましくは3～45重量%の割合で使用することができる。アクリルゴムの量が45重量%を越えるとコンパウンディング時の加工性や押し出し加工性が著しく低下するだけでなく、伸びも著しく低下するためである。

【0042】またアクリルゴムとしてエチレンとアクリル酸アルキルとカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素との3元系共重合体アクリルゴムを使用することは、難燃性が向上するため好ましい。配合量としては3元系アクリルゴムを3重量%以上加えるのが好ましく、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。またこの3元系アクリルゴムは押し出し負荷を上げる傾向があり、好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下に抑えた方がよい。さらにエチレンとアクリル酸アルキルとの2元系アクリルゴムと併用することにより、燃焼時に内部に発泡層が生じ、表面に3元系アクリルゴムによると思われる炭化層が形成されるため、難燃性はさらに向上する。さらにエチレンとアクリル酸アルキルとカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素との3元系共重合体アクリルゴムを使用することにより強固となり、力学的強度が向上する。

【0043】(g)成分 有機パーオキシド

本発明で用いられる有機パーオキシドとしては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシドなどを挙げることができる。これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサ\*



【0046】(ここで、RはHまたはCH<sub>3</sub>であり、nは1~9の整数である。)で表される(メタ)アクリレート系架橋助剤が挙げられる。ここで(メタ)アクリレート系架橋助剤とはアクリレート系およびメタアクリレート系架橋助剤をさす。具体的には、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート、アリルメタクリレートが挙げられる。その他にもジアリルフマレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレートのような末端にアリル基を有するものを使用することができる。以上の中でも特にnが1~6の(メタ)アクリレート系架橋助剤が好ましく、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレートを挙げることができる。特に、本発明においては、トリエチレングリコールジメタクリレートが、取扱いやすく、他の成分との相溶性が良好であり、かつパーオキシド可溶化作用を有し、パーオキシドの分散助剤として働くため、加熱混練時の架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた部分架橋熱可塑性樹脂が得られるため、最も好ましい。このような化合物を使用することにより、架橋不足にも架橋過度にもならず、加熱混練時に均一かつ効率的な部分架橋反応が期待できる。本発明で用いられる架橋助剤の添加量は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、0.03~1.8重量部の範囲が好ましく、さらに好ま

\*ン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3が最も好ましい。有機パーオキシド(e)の配合量は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、0.01~0.6重量部の範囲であり、好ましくは0.03~0.5重量部である。有機パーオキシドをこの範囲内に選定することにより、架橋が進みすぎることがないので、ブツも発生することなく押し出し性に優れた部分架橋組成物が得られる。

【0044】(h)成分 (メタ)アクリレート系および/またはアリル系架橋助剤

本発明の難燃性樹脂組成物またはそれに用いる熱可塑性樹脂成分(A)の製造においては、有機パーオキシドの存在下で架橋助剤を介してビニル芳香族系熱可塑性エラストマーおよびエチレン-αオレフィン共重合体との間で部分架橋構造を形成する。その際使用される架橋助剤としては、一般式

【0045】

【化3】

しくは0.05~1.6重量部である。架橋助剤をこの範囲内に選定することにより、架橋が進みすぎることなく架橋密度の低い部分架橋構造となり、ブツも発生することなく押し出し性に優れた組成物が得られる。架橋助剤の配合量は、重量比で有機パーオキシドの添加量の約1.5~4.0倍とすることが好ましい。

【0047】(B)金属水和物

30 本発明において用いられる金属水和物としては、特に限定はしないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結晶水を有する化合物を単独もしくは2種以上組み合わせで使用することができる。これらの金属水和物のうち、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましい。金属水和物は少なくとも一部がシランカップリング剤で処理されていることが必要であるが、表面処理されていない無処理の金属水和物や脂肪酸等他の表面処理剤で処理した金属水和物を適宜併用することができる。

【0048】また上記金属水和物の表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のビニル基またはエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤、

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプト基を末端に有するシランカップリング剤、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤などの架橋性のシランカップリング剤が好ましい。またこれらのシランカップリング剤は2種以上併用してもよい。ここでビニル基とはアクリル基、メタクリル基等の末端に二重結合を有するものをも含む。このような架橋性のシランカップリング剤の中でも、末端にエポキシ基および／またはビニル基を有するシランカップリング剤がさらに好ましく、これらは1種単独でも、2種以上併用して使用してもよい。

【0049】本発明で用いることができるシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウムとしては、表面無処理のもの（市販品としては、キスマ5（商品名、協和化学社製）など）、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸で表面処理されたもの（キスマ5A（商品名、協和化学社製）など）、リン酸エステル処理されたものなどを上記シランカップリング剤により表面処理したもの、またはシランカップリング剤によりすでに表面処理された水酸化マグネシウムの市販品（キスマ5LH、キスマ5PH（いずれも商品名、協和化学社製）など）がある。また、上記以外にも、予め脂肪酸やリン酸エステルなどで表面の一部が前処理された水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムに、さらにビニル基やエポキシ基等の官能基を末端に有するシランカップリング剤を用い表面処理を行った金属水和物なども用いることができる。

【0050】金属水和物をシランカップリング剤で処理する場合には、予めシランカップリング剤を金属水和物に対してブレンドして行うことが必要である。このときシランカップリング剤は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し0.2～2重量%が好ましい。シランカップリング剤は原液でもよいし、溶剤で希釈されたものを使用してもよい。

【0051】金属水和物の配合量は、本発明の樹脂組成物中、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、50～300重量部である。本発明において(i)金属水和物が50重量部以上100重量部未満の場合は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してその50重量部以上を、また(ii)金属水和物が100重量部以上の場合はその少なくとも半量をシランカップリング剤で前処理した金属水和物とすることにより、多量に金属水和物を加えても強度の低下が生じず、樹脂に大量にフィラーを配合することが可能となる。(d1)成分を使用せずに、(d2)成分を使用する場合の金属水和物の配合量も、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対し

て、50～300重量部であるが、(i)金属水和物が50重量部以上100重量部未満の場合は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対してその25重量部以上を、また(ii)金属水和物が100重量部以上300重量部以下の場合はその少なくともその1/4量をシランカップリング剤で前処理した金属水和物とすることにより、柔軟性のある難燃性樹脂組成物を得ることができる。

【0052】通常のポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂をベース樹脂として使用し、必要とされる難燃性を満足するために金属水和物を多量に加えてゆくと、機械強度の低下が非常に大きい。それに対して、本発明における熱可塑性樹脂成分(A)は、架橋密度が低く樹脂成分同士が(h)成分を介した部分架橋状態になっているのでフィラー受容性に優れ、このような熱可塑性樹脂成分(A)をベース樹脂として使用した場合は金属水和物を多量に配合することが可能になる。その中でもシランカップリング剤で処理された金属水和物を特定量配合した場合に限り、シランカップリング剤を介して成分(A)のベース樹脂と成分(B)の金属水和物が相互作用を有するため機械的強度の低下は最小限に抑制され、屈曲させた際に白化を生じにくく、配線材の被覆材料や成形部品等として満足する特性が得られる。

【0053】本発明の樹脂組成物の加熱・混練時の反応機構の詳細についてはまだ明確ではないが、以下のように考えられる。すなわち本発明における熱可塑性樹脂成分(A)は、加熱・混練されると(g)成分の存在下、(h)成分を介して(a)成分、(c)成分、(d1)成分および／または(d2)成分、並びに(p)成分が架橋される。一方、(e)成分が存在する場合は(g)成分の作用で、適度に低分子量化することにより樹脂組成物の熔融粘度を適度に調整することができ、また(b)成分によっても樹脂組成物の熔融粘度を調整することができる。この結果、組成物全体としては押出性に優れた架橋物となる。本発明の組成物の架橋は、少量の(g)成分の存在下で行わせることもあり、通常の架橋と比較して架橋点が少ないことから、部分架橋と称することができる。この難燃性樹脂組成物の架橋度は、目安として、熱可塑性樹脂成分(A)のゲル分率と動的弾性率によって表すことができる。ゲル分率は、試料1gを100メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出器を用い、沸騰キシレン中で10時間抽出した後、試料1gに対する残留固形分の重量の割合で表すことができる。動的弾性率は、パラレルプレートを用いた熔融粘弾性の貯蔵弾性率で表すことができる。本発明において架橋度は、ゲル分率で好ましくは30～45重量%、更に好ましくは40～45重量%、貯蔵弾性率で好ましくは10<sup>5</sup>～10<sup>7</sup>Paである。熱可塑性樹脂成分(A)に金属水和物を充填する場合には、(g)成分および(h)成分

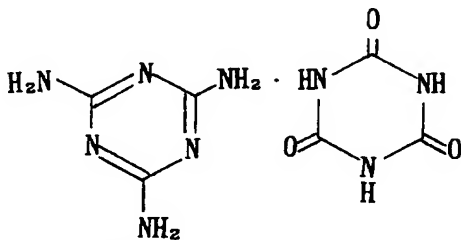
と同時に、シランカップリング剤で処理された金属水和物を特定量配合した場合に限り、成形時の押し出し加工性を損なうことなく金属水和物を多量に配合することが可能になり、高度の難燃性および柔軟性を有しながらも耐熱性、および機械特性を併せ持つとともに、使用後の再押し出しができリサイクル可能な難燃性樹脂組成物を得ることができる。シランカップリング剤で処理された金属水和物が作用する機構についても詳細はまだ明確ではないが、以下のように考えられる。すなわちシランカップリング剤で処理することにより金属水和物表面に結合したシランカップリング剤は、一方のアルコキシ基が金属水和物と結合し、もう一方の末端に存在するビニル基やエポキシ基をはじめとする各種の反応性部位は

(a) 成分のビニル芳香族熱可塑性エラストマーおよび (c) 成分、(d1) 成分、(d2) 成分、(p) 成分の未架橋部分と結合する。これにより、押し出し成形性を損なうことなく金属水和物を大量に配合することが可能になるとともに、樹脂と金属水和物の密着性が強固になり、機械強度および耐摩耗性が良好で、傷つきにくい難燃性樹脂組成物が得られる。

【0054】(C) メラミンシアヌレート化合物  
本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物は、粒径が細かい物が好ましい。本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物の平均粒径は好ましくは  $10\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $7\ \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $5\ \mu\text{m}$  以下である。また、分散性の面から表面処理されたメラミンシアヌレート化合物が好ましく用いられる。本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物としては、例えば MCA-0、MCA-1 (いずれも商品名、三菱化学社製) や、Chemie Linz GmbH より上市されているものがある。また脂肪酸で表面処理されたメラミンシアヌレート化合物、シラン表面処理したメラミンシアヌレート化合物としては、MC610、MC640 (いずれも商品名、日産化学社製) などが挙げられる。本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物として、例えば以下のような構造のメラミンシアヌレートが挙げられる。

【0055】

【化4】



【0056】本発明においてメラミンシアヌレート化合物の配合量は、熱可塑性樹脂成分 (A) 100 重量部に対して 3~70 重量部、好ましくは 5~40 重量部である。メラミンシアヌレート化合物が少なすぎると難燃性

向上の効果が発現せず、多すぎると力学的強度、特に伸びが低下し、電線としたときの外觀が悪くなる。

【0057】(D) ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種

本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛およびヒドロキシスズ酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を配合することができ、さらに難燃性を向上させることができる。これらの化合物を用いることにより、燃焼時の殻形成の速度が増大し、殻形成がより強固になる。従って、燃焼時に内部よりガスを発生するメラミンシアヌレート化合物とともに、難燃性を飛躍的に向上させることができ、高度の難燃性を付与することができるようになる。本発明で用いるホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛は平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。本発明で用いることのできるホウ酸亜鉛として、具体的には例えば、アルカネックス FRC-500 ( $2\text{ZnO}/3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ )、FRC-600 (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。またスズ酸

亜鉛 ( $\text{ZnSnO}_3$ )、ヒドロキシスズ酸亜鉛 ( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ) として、アルカネックス ZS、アルカネックス ZHS (いずれも商品名、水澤化学社製) などがある。本発明においてホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛またはヒドロキシスズ酸亜鉛の配合量は、熱可塑性樹脂成分

(A) 100 重量部に対して 0.5~20 重量部、好ましくは 2~15 重量部である。その量が少なすぎると難燃性向上の効果が発現せず、多すぎると力学的強度、特に伸びが低下し、電線としたときの外觀が悪くなる。

【0058】本発明の難燃性樹脂組成物には、電線、ケーブル、コード、チューブ、電線部品、シート等において、一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃(助)剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。酸化防止剤としては、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体などのアミン系酸化防止剤、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル)スルフィド、2-メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤などが挙げられる。金属不活性剤としては、N,N'-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ



ェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、2,2'-オキサミドビス-(エチル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)などが挙げられる。

【0059】さらに難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどが挙げられる。特に、シリコンゴム、シリコンオイルなどのシリコン化合物は、難燃性を付与、向上させるだけでなく、電線・コードにおいては、絶縁体(前記難燃性樹脂組成物を含んでなる被覆層)と導体の密着力の制御をおこなったり、ケーブルにおいては、滑性を付与することで、外傷を低減させる効果がある。このような本発明で用いられるシリコン化合物の具体例としては、「SFR-100」(商品名、GE社製)、「CF-9150」(商品名、東レ・ダウシリコン社製)などの市販品が挙げられる。添加する場合、シリコン化合物は、熱可塑性樹脂成分(A)100重量部に対して、好ましくは0.5~5重量部配合される。0.5重量部より少ないと難燃性や滑性に対して実質的に効果がなく、5重量部を越えると電線・コード・ケーブルの外観が低下したり、押出成形速度が低下し量産性が悪くなる場合がある。滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などが挙げられる。

【0060】本発明の難燃性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で前記添加物や他の樹脂を導入することができるが、少なくとも前記熱可塑性樹脂成分(A)を主樹脂成分とする。ここで、主樹脂成分とするとは、本発明の難燃性樹脂組成物の樹脂成分中、通常70重量%以上、好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは樹脂成分の全量を前記熱可塑性樹脂成分(A)が占めることを意味する。ここで、熱可塑性樹脂成分(A)中、成分(a)、(b)、(c)、(d1)及び/又は(d2)、(e)、(f)、並びに(p)はそれぞれ前記規定範囲内の使用量を有し、熱可塑性樹脂成分(A)は成分(a)~(f)、(p)の合計量で100重量%となる。

【0061】以下、本発明の難燃性樹脂組成物の製造方法を説明する。成分(a)~(f)、(p)、金属水和物(B)、並びに成分(g)及び成分(h)を加え、加熱混練する。混練温度は、好ましくは160~240℃であり、混練温度や混練時間等の混練条件は、樹脂成分(a)~(f)、(p)が熔融し、有機パーオキサイドが作用して必要な部分架橋が実現できるに十分な程度に、適宜設定できる。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用で

き、装置としては例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された難燃性樹脂組成物を得ることができる。配合される金属水和物のうちシランカップリング剤で処理した金属水和物は予めシランカップリング剤で処理しておくことが重要である。予め表面処理を行った金属水和物を使用することにより、難燃性を確保するだけの十分な量の金属水和物を配合することが可能となり、特に機械強度および耐摩耗性が良好で、傷つきにくい難燃性樹脂組成物が得られる。その他の方法として、まず第1工程で成分(a)~(f)、(p)を加熱混練し、熱可塑性樹脂成分(A)を得る。第2工程で、第1工程で得られた熱可塑性樹脂成分(A)に、成分(g)、(h)、および金属水和物(B)を加えて加熱混練する。このときの温度は、好ましくは160~240℃であり、この場合も混練温度や混練時間等の混練条件は、熱可塑性樹脂成分(A)が熔融し、含有させた有機パーオキサイドが部分架橋に十分に使用されるように、適宜設定することができる。このように成分(a)~(f)、(p)を予め加熱混練してミクロな分散をさせてから、成分(g)および(h)を加えて加熱混練してもよい。この場合も表面処理した金属水和物を使用する場合には、配合する前に予め表面処理を終えておく必要がある。

【0062】本発明の難燃性樹脂組成物は電気・電子機器の内部および外部配線に使用される配線材や光ファイバ心線、光ファイバコードなどの成形部品被覆、製造に適する。本発明の難燃性樹脂組成物を配線材の被覆材として使用する場合には、好ましくは押出被覆により、導体の外周に形成した少なくとも1層の前記本発明の難燃性樹脂組成物からなる被覆層を有すること以外、特に制限はない。例えば、導体としては軟銅の単線又は撚線などの公知の任意のものをを用いることができる。また、導体としては裸線の他に、錫メッキしたものやエナメル被覆絶縁層を有するものをを用いてもよい。本発明の配線材は、本発明の難燃性樹脂組成物を、汎用の押出被覆装置を用いて、導体周囲や絶縁電線周囲に押出被覆することにより製造することができる。このときの押出被覆装置の温度は、シリンダー部で約180℃、クロスヘッド部で約200℃程度にすることが好ましい。本発明の配線材においては、導体の周りに形成される絶縁層(本発明の難燃性樹脂組成物からなる被覆層)の肉厚は特に限定しないが通常0.15mm~5mm程度である。

【0063】また、本発明の配線材においては、部分架橋物である本発明の難燃性樹脂組成物を押出被覆してそのまま被覆層を形成することが好ましいが、さらに耐熱性を向上させることを目的として、押出後の被覆層を架橋させることも可能である。但し、この架橋処理を施すと、被覆層の押出材料としての再利用は困難になる。架橋を行う場合の方法として、常法による電子線照射架橋

法や化学架橋法が採用できる。電子線架橋法の場合は、本発明の難燃性樹脂組成物を押出成形して被覆層とした後に常法により電子線を照射することにより架橋をおこなう。電子線の線量は  $1 \sim 30 \text{ Mrad}$  が適当であり、効率よく架橋をおこなうために、被覆層を構成する難燃性樹脂組成物に、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのメタクリレート系化合物、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、マレイミド系化合物、ジビニル系化合物などの多官能性化合物を架橋助剤として配合してもよい。化学架橋法の場合は、難燃性樹脂組成物に有機パーオキシドを架橋剤として配合し、押出成形して被覆層とした後に常法により加熱処理により架橋をおこなう。

【0064】本発明の成形部品としては、その形状は制限されるものではなく、例えば、電源プラグ、コネクタ、スリーブ、ボックス、テープ基材、チューブ、シート等を挙げることができる。本発明の成形部品は、通常の射出成形等の成形方法により本発明の難燃性樹脂組成物から成形される。またシートやチューブ等についても電線被覆と同様な方法で押し出し可能である。また電線と同様、化学架橋法や電子線架橋法により架橋を行ってもよい。また、本発明の成形部品として、例えば電線部品等の射出成形品を得る場合は、シリンダー温度  $220^\circ\text{C}$  程度、ヘッド温度  $230^\circ\text{C}$  程度で射出成形可能である。射出成形装置としては通常の PVC 樹脂等の成形に用いられている射出成形機を用いることにより、成形可能である。

【0065】本発明の光ファイバ心線または光コードは、汎用の押出被覆装置を使用して、本発明の難燃性樹脂組成物を被覆層として、光ファイバ素線の周囲に、または抗張力繊維を縦添えもしくは撚り合わせた光ファイバ心線の周囲に押出被覆することにより、製造される。このときの押出被覆装置の温度は、シリンダー部で  $180^\circ\text{C}$ 、クロスヘッド部で約  $200^\circ\text{C}$  程度にすることが好ましい。本発明の光ファイバ心線は、用途によってはさらに周囲に被覆層を設けなくてもそのまま使用される。なお、本発明の光ファイバ心線またはコードは本発明の難燃性樹脂組成物を被覆層として、光ファイバ素線または心線の外周に被覆されたものすべてを包含し、特にその構造を制限するものではない。被覆層の厚さ、光ファイバ心線に縦添えまたは撚り合わせる抗張力繊維の種類、量などは、光ファイバコードの種類、用途などによって異なり、適宜に設定することができる。

【0066】図 2～4 に、本発明の光ファイバ心線およびコードの構造例を示す。図 2 は、光ファイバ素線 1 の外周に直接、難燃性樹脂組成物からなる被覆層 2 を設けた本発明の光ファイバ心線の一実施例の断面図である。図 3 は、複数の抗張力繊維 4 を縦添えした 1 本の光ファイバ心線 3 の外周に被覆層 5 を形成した本発明の光ファイバコードの一実施例の断面図である。図 4 は、2 本の

光ファイバ心線 3 および 3 の外周にそれぞれ複数の抗張力繊維 4 を縦添えし、さらにその外周に被覆層 6 を形成した本発明の光ファイバコード（光ファイバ 2 心コード）の一実施例の断面図である。

#### 【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、数字は特に記載がない場合、重量部を示す。

#### 【0068】実施例 1～72、比較例 1～24

- 10 (a) 成分として水素化スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体 (SEPS)、(b) 成分としてパラフィンオイル、(c) 成分として表 1～11 記載の密度  $0.87 \text{ g/cm}^3$  のエチレン・1-オクテン共重合体 (c-1)、密度  $0.915 \text{ g/cm}^3$  のエチレン・1-オクテン共重合体 (c-2)、密度  $0.926 \text{ g/cm}^3$  のエチレン・ヘキセン共重合体 (c-3)、密度  $0.913 \text{ g/cm}^3$  のエチレン・ヘキセン共重合体 (c-4)、密度  $0.898 \text{ g/cm}^3$  のエチレン・ヘキセン共重合体 (c-5)、(d1) 成分として表 1～
- 20 11 記載の酢酸ビニル (VA) 成分含有量 33 重量% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (d-1)、VA 成分含有量 41 重量% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (d-2)、VA 成分含有量が 28 重量% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (d-3)、アクリル酸エチル (EA) 成分含有量 25 重量% のエチレン-アクリル酸エチル共重合体 (d-4)、VA 成分含有量が 70 重量% のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (d-10)、(d2) 成分として表 1～11 記載のエチレン成分含有量 73 重量% のエチレン・プロピレン共重合体ゴム (EPM) (d-
- 30 5)、エチレン成分含有量 52 重量% のエチレン・プロピレン共重合体ゴム (EPM) (d-6)、エチレン成分含有量 66 重量% のエチレン・プロピレンターポリマー (EPDM) (d-7)、(e) 成分として表 1～11 記載のブロックポリプロピレン (e-1)、ランダムポリプロピレン (e-2)、ホモポリプロピレン (e-3)、アタクチックポリプロピレン (e-4)、(f) 成分としてマレイン酸変性ポリエチレン、(p) 成分として、エチレンアクリル酸メチル共重合体アクリルゴム (p-1)、三元系アクリルゴム (p-2)、(g) 成分として 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(テブチルペルオキシ)-ヘキサン、(h) 成分としてトリエチレングリコールジメタクリレート、(B) 成分としてビニルシランで表面処理された水酸化マグネシウム (B-
- 40 1)、脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウム (B-2)、又は無処理の水酸化マグネシウム (B-3) とシランカップリング剤を用い、各成分を表 1～11 に示すような配合量とし組成物を調製した。

【0069】実施例 4、8、14、34、36、39 においては成分 (a)～(f) を室温にてドライブレンドし、 $200^\circ\text{C}$  でバンバリーミキサーを用いて加熱混練し



て、熱可塑性樹脂成分(A)を調製した。続いて有機パーオキサイド(g)、架橋助剤(h)および金属水和物(B)を投入しバンバリーミキサーで混練を行い、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。実施例19と20ではブレンダーに(B)金属水和物を入れ、攪拌しながらシランカップリング剤を滴下することにより、金属水和物のシラン処理を予め行っていた。このようにして得られたシランカップリング剤で表面処理された金属水和物とその他のすべての成分を室温でドライブレンドし、200℃でバンバリーミキサーを用いて加熱混練して、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。その他の実施例及び比較例(比較例12及び13を除く)は、すべての成分を室温でドライブレンドし、200℃でバンバリーミキサーを用いて加熱混練して、排出し、難燃性樹脂組成物を得た。排出温度は200℃で行った。また、比較例12については有機パーオキサイドとシランカップリング剤を除く各成分をバンバリーミキサーで加熱・混練後、有機パーオキサイドとシランカップリング剤を投入・混練した。また比較例13では、金属水和物を除く全成分をバンバリーミキサーで混練を行った後に、金属水和物を混合し混練・排出して難燃性樹脂組成物を得た。

【0070】得られた樹脂組成物から、プレスにより、各実施例、比較例に対応する1mmシートを作成した。次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体(導体径:1.14mmφ錫メッキ軟銅撚線 構成:30本/0.18mmφ)上に、あらかじめ溶融した絶縁被覆用の樹脂組成物を押出被覆して、実施例1~16、18~46、比較例1~28に対応する外径2.74mmの絶縁電線を製造した。また、一部の電線については、導体(導体径:1.14mmφ錫メッキ軟銅撚線 構成:30本/0.18mmφ)上に、あらかじめ溶融した絶縁被覆用の樹脂組成物を押出被覆して、対応する外径2.1mmの絶縁電線を製造した。この電線は耐摩耗性試験2に使用するサンプルである。また、汎用の押出被覆装置を用いて、得られた組成物を抗張力繊維(アラミド繊維)(4)を添えた外径(φ)0.90mmの光ファイバナイロン心線(3)の外周に厚み0.35mmで押出被覆した図3の構造の光ファイバコードと、組成物を直接、φ0.25mmの光ファイバ素線(1)上に被覆し外径0.9mmとした図2の構造の光ファイバ心線を作製した(実施例1、8、26、46)。また、実施例1で作製した電線を2本接続した電源プラグ用端子上に、表3記載の実施例17の組成物を用いて射出成形機により射出成形を行い、電源プラグを成形した。この電源プラグは射出温度230℃で成形した。

【0071】得られた各シートについて、引張特性(伸び(%)及び抗張力(MPa))、加熱変形特性、硬度を評価し、その結果を表1~11に併せて示した。各特

性はJIS K 6723に基づいて行い、加熱変形試験は121℃で行った。硬度は、JIS K 7215

Aタイプに基づいて測定した。シートの各特性については、伸びは100%以上、抗張力10MPa以上を合格とし、加熱変形については変形率30%以下を合格とし、より柔軟性を求めているものについては、硬度は95A以下を合格とし、柔軟性を必要としないものについては参考値とした。柔軟性は、図7に模式図を示した試験方法により評価した。各絶縁電線を長さ20cmに切断したものをサンプル(12)とし、その一方の端部を垂直に直立した壁(13)に固定し、固定位置と自重により下がる他端部の高さの差L(cm)を測定した。高さの差(L)が1cm未満の場合は×、1cm以上3cm未満の場合は△、3cm以上の場合には○で示した。×のものは柔軟性に乏しく絶縁電線として実用に供することができない。

#### 耐ヒートショック性

自己径のマンドレルに巻き付けた絶縁電線を120℃の恒温槽中に1日放置後に、恒温層から取り出し、クラックの有無を観察し、クラックのないものを○とした。また、得られた各絶縁電線の被覆層について、引張特性、耐摩耗性、水平燃焼試験、垂直燃焼試験、60°傾斜燃焼試験、加熱変形率試験、白化性試験(白化現象の有無)、押し出し性試験、外観観察を行い各特性を評価し、その結果を表1~11に併せて示した。引張特性は、各絶縁電線の絶縁体(被覆層)の強度(抗張力)

(MPa)と破断伸び(%)を、標線間隔25mm、引張速度50mm/分の条件で測定した。伸びは100%以上、強度は10MPa以上必要である。耐摩耗性1は外径2.74mmの電線を用い、図5に正面図を示した試験装置を用いて評価した。長さ75cmに切断して両端部の絶縁被覆層(7a)を剥いで導体(7b)を剥き出しにした絶縁電線(7)を水平な台(8)の上にクランプ(9)で固定し、絶縁電線の軸方向に10mm以上の長さにより、毎分50~60回の速さで荷重(10)700gfを掛けながらブレード(11)を(図中の矢印の向きに)往復運動させて、絶縁被覆層が摩耗により除かれてブレードが電線の導体に接触するまでに要したブレードの往復回数を測定した。図6にブレードの正面図を示すが、ブレード(11)は、なす角が90°となるように2つの面(11a、11b)により巾3mmの刃部を形成してなり、刃部の先端部の曲率半径(R)は0.125mmである。前記ブレードが電線の導体に接触するまでのブレードの往復回数が1000回以上であったものを○、500回以上1000回未満であったものを△、500回未満であったものを不合格として×で示した。△、○が実用上問題のないレベルであり、合格である。

【0072】耐摩耗性2は外径2.1mmの電線を用い、図5に正面図を示した試験装置を用いて評価した。

長さ 7 5 c m に切断して両端部の絶縁被覆層 (7 a) を剥いで導体 (7 b) を剥き出しにした絶縁電線 (7) を水平な台 (8) の上にクランプ (9) で固定し、絶縁電線の軸方向に 1 0 m m 以上の長さにわたり、毎分 5 0 ~ 6 0 回の速さで荷重 (1 0) 7 0 0 g f を掛けながらブレード (1 1) を (図中の矢印の向きに) 往復運動させて、絶縁被覆層が摩耗により除かれてブレードが電線の導体に接触するまでに要したブレードの往復回数を測定した。図 6 にブレードの正面図を示すが、ブレード (1 1) は、なす角が 9 0 ° となるように 2 つの面 (1 1 a、1 1 b) により巾 3 m m の刃部を形成してなり、刃部の先端部の曲率半径 (R) は 0 . 1 2 5 m m である。前記ブレードが電線の導体に接触するまでのブレードの往復回数が 8 0 0 回以上であったものを○、4 0 0 回以上 8 0 0 回未満であったものを△、4 0 0 回未満であったものを不合格として×で示した。耐摩耗性 2 については摩耗性の指標として評価を行い、耐摩耗性 2 として○のものは非常に耐摩耗性に優れている。

【0 0 7 3】水平燃焼試験は、各絶縁電線について、J I S C 3 0 0 5 に規定される水平燃焼試験をおこない、3 0 秒以内で自消したものを合格としてカウントし、1 0 個中の合格数で示した。6 0 度燃焼試験は、各絶縁電線について、J I S C 3 0 0 5 に規定される 6 0 ° 傾斜燃焼試験をおこない、3 0 秒以内で自消したものを合格としてカウントし、1 0 個中の合格数で示した。垂直燃焼試験は、U L 1 5 8 1 の垂直燃焼試験 (U W - 1) に基づいて行った。なお、難燃性については、前記 3 種の難燃試験の全てに合格する必要はなく、水平燃焼試験において全ての供試体が試験に合格するものを燃焼試験に合格とする。加熱変形率は、U L 1 5 8 1 の加熱変形試験 (Deformation Test) を、温度 1 2 1 ° C、荷重 5 0 0 g f で行った。結果を加熱前に対する加熱後の変形の割合 (%) で示した。この値が 5 0 % 以上のものは実用に供することができない。白化現象の有無は、各絶縁電線を自己径のマンドレルに巻き付けた場合に白化が生じたかどうかで評価した。6 回巻きつけて、1 回も白化がなければ○、1 回以上 5 回以下白化が生じれば△、6 回以上白化が生じれば×で示した。×のものは実用上好ましくない。押し出し性試験は、3 0 m m φ の押し出し機で押し出しを行い、モーター負荷が正常範囲内で押し出しが行えたもので外観良好なものを○、押し出し負荷がやや大きいものや外観がやや悪かったものを△、押し出し負荷が著しく大きく押し出し困難又は不可なものを×として評価した。△、○が実用上問題のないレベルであり合格である。

【0 0 7 4】外観は、絶縁電線の外径の変動の有無や表面の状態を目視で調査し、これらが良好であったものを○、外径が変動しており不安定なもの、表面に肌荒れが発生したもの、ブリードが発生したものを×で示した。耐油性は J I S 3 0 0 5 に基づき、7 0 ° C × 4 時間の

耐油性試験を行った。伸び残率及び抗張力残率はそれぞれ 6 5 % 以上、7 0 % 以上が合格である。

【0 0 7 5】表 1 ~ 1 6 中に示す各化合物としては下記のものを使用した。

(A) 熱可塑性樹脂成分

成分 (a) : 水添ブロック共重合体

製造会社 : クラレ社

商品名 : セプトン 4 0 7 7

種類 : スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体

スチレン成分の含有量 : 3 0 重量%

イソブレン成分の含有量 : 7 0 重量%

重量平均分子量 : 3 2 0 , 0 0 0

分子量分布 1 . 2 3

水素添加率 : 9 0 % 以上

成分 (b) : 非芳香族系ゴム用軟化剤

製造会社 : 出光興産社

商品名 : ダイアナプロセスオイル PW - 9 0

種類 : パラフィン系オイル

重量平均分子量 : 5 4 0

芳香族成分の含有量 : 0 . 1 % 以下

成分 (c) : シングルサイト触媒系エチレン・α-オレフィン共重合体

(c - 1)

製造会社 : ダウ・ケミカル日本社

商品名 : エンゲージ EG 8 1 0 0

種類 : エチレン・1-オクテン共重合体

密度 : 0 . 8 7 0 g / c m<sup>3</sup>

(c - 2)

製造会社 : ダウ・ケミカル社

商品名 : アフィニティー FM 1 5 7 0

種類 : エチレン・1-オクテン共重合体

密度 : 0 . 9 1 5 g / c m<sup>3</sup>

(c - 3)

製造会社 : 宇部興産社

商品名 : ユメリット 2 5 2 5 F

種類 : エチレン・ヘキセン共重合体

密度 : 0 . 9 2 6 g / c m<sup>3</sup>

(c - 4)

製造会社 : 日本ポリケム社

商品名 : KF - 2 7 1

種類 : エチレン・ヘキセン共重合体

密度 : 0 . 9 1 3 g / c m<sup>3</sup>

(c - 5)

製造会社 : 日本ポリケム社

商品名 : KF - 3 6 0

種類 : エチレン・ヘキセン共重合体

密度 : 0 . 8 9 8 g / c m<sup>3</sup>

【0 0 7 6】成分 (d 1)

(d - 1)

製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：EV-170  
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体  
 VA成分含有量：33重量%  
 (d-2)  
 製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：EV-40LX  
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体  
 VA成分含有量：41重量%  
 (d-3)  
 製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：V-421  
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体  
 VA成分含有量：28重量%  
 (d-4)  
 製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：A714  
 種類：エチレン・アクリル酸エチル共重合体  
 EA成分含有量：25重量%  
 (d-10)  
 製造会社：バイエル  
 商品名：レバプレン700HV  
 種類：エチレン・酢酸ビニル共重合体  
 VA成分含有量：70重量%  
 【0077】成分(d2)  
 (d-5)  
 製造会社：JSR  
 商品名：EP07P  
 種類：エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)  
 エチレン成分含有量：73重量%  
 (d-6)  
 製造会社：JSR  
 商品名：EP11  
 種類：エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPM)  
 エチレン成分含有量：52重量%  
 (d-7)  
 製造会社：JSR  
 商品名：EP57P  
 種類：エチレン・プロピレンターポリマー(EPDM)  
 エチレン成分含有量：66重量%  
 【0078】成分(e)：ポリプロピレン樹脂  
 (e-1)  
 製造会社：トクヤマ社  
 商品名：PN610S  
 種類：ブロックポリプロピレン  
 密度：0.9g/cm<sup>3</sup>  
 融点：163℃  
 結晶融解熱量：79J/g  
 (e-2)  
 製造会社：グラントポリマー社

- 商品名：F227D  
 種類：ランダムポリプロピレン  
 密度：0.9g/cm<sup>3</sup>  
 融点：154℃  
 結晶融解熱量：69J/g  
 (e-3)  
 製造会社：グラントポリマー社  
 商品名：CJ-700  
 種類：ホモポリプロピレン  
 10 密度：0.9g/cm<sup>3</sup>  
 融点：166℃  
 結晶融解熱量：89J/g  
 (e-4)  
 製造会社：宇部興産社製  
 商品名：ATF-133  
 融点：153℃  
 結晶融解熱量：34J/g  
 成分(f)：マレイン酸変性ポリエチレン  
 製造会社：三井化学社  
 20 商品名：アドマーXE070  
 種類：マレイン酸変性ポリエチレン(LLDPE)  
 成分(p)：アクリルゴム  
 (p-1)2元系アクリルゴム  
 製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：ベイマックDLS  
 (p-2)3元系アクリルゴム  
 製造会社：三井デュボンポリケミカル  
 商品名：ベイマックGLS  
 【0079】成分(g)：有機パーオキサイド  
 30 製造会社：日本油脂社  
 商品名：パーヘキサ25B  
 種類：2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペル  
 オキシ)-ヘキサン  
 成分(h)：架橋助剤  
 製造会社：新中村化学社  
 商品名：NKエステル3G  
 種類：トリエチレングリコールジメタクリレート  
 【0080】(B)金属水和物  
 (B-1)  
 40 製造会社：協和化学社  
 商品名：キスマ5LH  
 種類：末端にビニル基を有するシランカップリング剤で  
 表面処理した水酸化マグネシウム  
 (B-2)  
 製造会社：協和化学社  
 商品名：キスマ5B  
 種類：脂肪酸処理水酸化マグネシウム  
 (B-3)  
 製造会社：協和化学社  
 50 商品名：キスマ5

種類：無処理水酸化マグネシウム

【0081】その他成分

メラミンシアヌレート

製造会社：日産化学（株）

商品名：MC640

種類：メラミンシアヌレート

ヒドロキシスズ酸亜鉛

製造会社：水澤化学（株）

商品名：アルカネックスZHS

種類：ヒドロキシスズ酸亜鉛

シランカップリング剤

TSL8350（商品名）

製造会社：東芝シリコン社

種類：末端にエポキシ基を有するシランカップリング剤

TSL8370（商品名）

\*

表1

実施例		1	2	3	4	5	6	7
a	SEPS	15	8	9	25	10	15	10
b	パラフィンオイル	5	2	2	10	-	5	10
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.870)	-	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	50	60	74	-	67	45	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	-	-	-	40	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	25	25	10	20	18	30	5
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5	5	25
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	250	250	250	240	250	250	250
B-2	キスマ5B	-	-	-	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	30	-	-	-
	アルカネックスZHS	-	-	5	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	140	140	150	110	150	130	150
	抗張力(MPa)	13	14	12	11	13	12	15
	加熱変形 121℃	11	11	14	11	13	9	14
電線 の特性	伸び(%)	150	150	140	100	160	140	150
	抗張力(MPa)	14	14	12	11	16	12	15
	水平燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐摩耗性1	O	O	O	O	O	O	O
	白化性	O	O	O	O	O	O	O
	加熱変形(%)	19	18	21	18	19	17	22
	押し出し性	O	O	O	O	Δ	O	Δ

【0083】

【表2】

\*製造会社：東芝シリコン社

種類：末端にビニル基を有するシランカップリング剤  
フェノール系酸化防止剤

製造会社：チバガイギー社

商品名：イルガノックス1010

種類：ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

滑剤

10 製造会社：Hoechst社

商品名：ワックスOP

種類：モンタン酸ケン化エステルワックス

【0082】

【表1】

表2

実施例		8	9	10	11	12	13	14
a	SEPS	15	50	20	40	15	10	10
b	パラフィンオイル	10	20	15	35	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.870)	20	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	-	20	60	20	50	75	75
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	40	-	-	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	10	10	5	-	25	10	10
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	-	-	5	5	-	-
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	250	250	250	200	280	180	70
B-2	キスマ5B	-	-	-	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	150	130	140	170	100	180	260
	抗張力(MPa)	15	12	12	13	11	14	12
	加熱変形 121℃	13	13	14	13	11	14	16
電線 の特性	伸び(%)	150	130	150	180	100	180	280
	抗張力(MPa)	14	13	12	14	11	13	13
	水平燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	10/10	0/10	10/10	0/10	10/10	10/10	0/10
	耐摩耗性1	O	O	O	$\Delta$	$\Delta$	O	O
	白化性	O	O	O	O	$\Delta$	O	O
	加熱変形(%)	21	20	24	23	17	24	32
	押し出し性	$\Delta$	$\Delta$	O	O	O	O	O

【0084】

【表3】

表3

実施例		15	16	17	18	19	20	21
a	SEPS	30	30	30	15	15	15	15
b	パラフィンオイル	15	15	20	5	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(O.870)	-	35	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(O.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	10	10	-	50	50	50	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	-	-	15	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	-	-	-	25	25	25	25
e-2	ランダムポリプロピレン	45	5	30	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	-	5	5	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	150	150	100	150	-	-	60
B-2	キスマ5B	-	-	-	100	-	-	40
B-3	キスマ5	-	-	-	-	250	250	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	2.5	2	-
	TSL8350	-	-	-	-	-	0.5	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	220	200	260	170	140	120	290
	抗張力(MPa)	12	19	12	11	13	14	10
	加熱変形 121℃	7	13	8	14	12	12	15
電線 の特性	伸び(%)	240	230	モールド 成形合 格	160	150	110	280
	抗張力(MPa)	12	18		11	12	12	11
	水平燃焼試験	10/10	10/10		10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	0/10	0/10		10/10	10/10	10/10	0/10
	耐摩耗性1	○	○		○	○	○	△
	白化性	△	○		○	○	○	○
	加熱変形(%)	16	23		22	21	21	32
	押し出し性	○	○		○	○	○	○

【0085】

【表4】

表4

実施例		22	23	24	25
a	SEPS	10	10	15	15
b	パラフィンオイル	5	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.870)	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	-	-	50	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	65	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	70	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	15	10	25	25
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.1	0.6
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.2	1.2
B-1	キスマ5LH	250	250	250	250
B-2	キスマ5B	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-
	酸化防止剤	-	-	1	1
	滑剤	-	-	2	2
シート物性	伸び(%)	160	140	200	110
	抗張力(MPa)	15	12	10	12
	加熱変形 121℃	12	12	18	8
電線 の特性	伸び(%)	170	150	200	100
	抗張力(MPa)	14	12	10	13
	水平燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直燃焼試験	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐摩耗性 <sup>1</sup>	○	○	△	○
	白化性	○	○	○	○
	加熱変形(%)	22	23	32	16
	押し出し性	○	○	○	△

【0086】

【表5】



表5

実施例		26	27	28	29	30	31	32
a	SEPS	32	32	32	10	40	35	32
b	パラフィンオイル	20	20	20	10	20	35	20
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.870)	20	—	30	30	16	12	—
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.915)	—	—	—	—	—	—	—
d-5	EP07P	10	30	5	21	8	7	10
d-6	EP11	—	—	—	—	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—	—	—	—	—
e-1	ブロッカー/ポリブチレン	10	10	5	21	8	5	30
f	マレイン酸変性LLDPE	8	8	8	8	8	6	8
g	有機パーオキサイド	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100	100	100	100	100
B-2	キスマ5B	50	50	50	50	50	50	50
B-3	キスマ5	—	—	—	—	—	—	—
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び (%)	430	440	450	190	470	370	350
	抗張力(MPa)	12.0	10.8	11.2	11.5	11.8	10.3	10.6
	加熱変形	19	23	17	13	16	31	11
	硬度 (A)	89	87	ND	ND	ND	86	ND
電線の特性	伸び (%)	470	400	480	370	490	380	360
	抗張力(MPa)	13.5	12.0	11.5	15.2	12.0	10.5	15.7
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○
	水平燃焼試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	60度傾斜試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	加熱変形率(%)	32	35	30	22	30	40	18
	白化現象	○	○	○	○	○	○	△
	外観	○	○	○	○	○	○	○
	押し出し性	○	○	△	○	△	○	○

(注) ND:測定せず

【0087】

【表6】

表6

実施例		33	34	35	36	37	38	39	40
a	SEPS	20	34	30	32	32	32	32	32
b	パラフィンオイル	12	22	19	20	20	20	20	20
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.870)	5	20	18	20	20	20	20	20
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.915)	—	—	—	—	—	—	—	—
d-5	EP07P	50	12	10	10	10	10	10	10
d-6	EP11	—	—	—	—	—	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—	—	—	—	—	—
e-1	ブロッカリアプロピレン	5	12	8	10	10	10	10	10
f	マレイン酸変性LLDPE	8	0	15	8	8	8	8	8
g	有機パーオキシド	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100	70	280	30	50	100
B-2	キスマ5B	50	50	50	—	—	70	100	—
B-3	キスマ5	—	—	—	—	—	—	—	50
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び (%)	410	445	220	480	120	570	540	430
	抗張力(MPa)	10.3	10.5	13.9	18.1	10.4	12.3	11.2	11.8
	加熱変形	32	19	19	27	14	24	20	20
	硬度(A)	ND	88	ND	83	94	ND	ND	ND
電線の特性	伸び (%)	480	480	250	550	140	580	490	470
	抗張力(MPa)	10.8	10.5	13.5	15.1	10.1	15.8	10.2	12.2
	耐摩耗性1	O	O	O	O	O	O	O	O
	水平燃焼試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	60度傾斜試験	5/5	5/5	5/5	0/5	5/5	0/5	5/5	5/5
	加熱変形率(%)	40	33	33	37	24	36	32	32
	白化現象	O	O	O	O	O	O	O	O
	外観	O	O	O	O	O	O	O	O
	押し出し性	$\Delta$	O	$\Delta$	O	$\Delta$	O	O	O

【0088】

【表7】

表7

実施例		41	42	43	44	45	46
a	SEPS	32	32	32	32	30	35
b	パラフィンオイル	20	20	20	20	15	27
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン (0.870)	20	20	—	20	—	22
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン (0.915)	—	—	20	—	—	—
d-1	エチレン・酢酸ビニル 共重合体 (VA=33 重量%)	—	—	—	—	30	—
d-5	EP07P	10	10	10	—	10	10
d-6	EP11	—	—	—	10	—	—
d-7	EP57P	—	—	—	—	—	—
e-1	ブロックポリプロピレン	10	10	10	10	—	—
e-2	ランダムポリプロピレン	—	—	—	—	10	—
f	マレイン酸変性 LLDPE	8	8	8	8	5	6
g	有機パーオキサイド	0.05	0.6	0.1	0.1	0.2	0.1
h	架橋助剤	0.2	1.2	0.4	0.4	0.6	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100	100	150	150
B-2	キスマ5B	50	50	50	50	—	—
B-3	キスマ5	—	—	—	—	—	—
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2
シート 物性	伸び (%)	520	160	410	240	240	380
	抗張力 (MPa)	10.7	14.0	13.4	10.9	13.0	11.0
	加熱変形	31	10	20	19	12	24
	硬度 (A)	ND	ND	ND	ND	ND	84
電線の 特性	伸び (%)	550	280	450	280	260	400
	抗張力 (MPa)	10.9	14.3	14.0	13.5	13	11.1
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○
	水平燃焼試験	5/5	5/5	5/5	5/5	10/10	5/5
	60度傾斜試験	5/5	5/5	5/5	5/5	ND	5/5
	垂直燃焼試験	ND	ND	ND	ND	0/10	ND
	加熱変形率 (%)	40	18	32	31	21	38
	白化現象	○	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○	○
	押し出し性	○	△	○	○	○	○

【0089】

【表8】

表8

比較例		1	2	3	4	5	6	7
a	SEPS	2	65	20	20	5	15	15
b	パラフィンオイル	8	10	50	10	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (0.870)	-	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=33重量%)	65	15	20	10	90	40	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=41重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(V A=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重 合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	25
e-2	ランダムポリプロピレン	20	5	5	60	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	-	-	40	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	200	200	200	150	200	180	350
B-2	キスマ5B	-	-	-	-	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	-	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物 性	伸び(%)	80	160	260	240	成形不 可	150	60
	抗張力(MPa)	12	18	6	13		19	12
	加熱変形 121℃	13	12	19	5		13	12
電線 の特性	伸び(%)	押し出 し不可 外観が 全く出 ず	押し出 し負荷 が大き すぎて 押し出 し不可	290	240		押し出 し負荷 が大き く押し 出し不 可能	60
	抗張力(MPa)			6	15			12
	水平燃焼試験			10/10	10/10			10/10
	垂直燃焼試験			0/10	0/10			10/10
	耐摩耗性1			x	x			x
	白化性			O	x			△
	加熱変形(%)			32	12			21
	押し出し性			x OIL が ブリード	O		x	△

【0090】

【表9】

表9

比較例		8	9	10	11	12	13	14
a	SEPS	15	15	15	15	15	15	15
b	パラフィンオイル	5	5	5	5	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.870)	-	-	-	-	-	-	-
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(0.915)	-	-	-	-	-	-	-
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=33重量%)	50	50	50	50	50	50	50
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=41重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体(VA=28重量%)	-	-	-	-	-	-	-
d-4	エチレン・エチルアクリレート共重合体(EA=25重量%)	-	-	-	-	-	-	-
e-1	ブロックポリプロピレン	25	25	25	25	25	25	25
e-2	ランダムポリプロピレン	-	-	-	-	-	-	-
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	2
B-1	キスマ5LH	40	-	100	40	-	150	250
B-2	キスマ5B	-	250	150	40	-	-	-
B-3	キスマ5	-	-	-	-	250	-	-
	メラミンシアヌレート	-	-	-	-	-	-	-
	TSL8370	-	-	-	-	2.5	-	-
	酸化防止剤	2	2	-	-	-	-	1
	滑剤	1	1	-	-	-	-	2
シート物性	伸び(%)	200	230	260	290	成形不可能	180	均一な混練物得られず
	抗張力(MPa)	12	6	9	9		7	
	加熱変形 121℃	18	11	12	17		12	
電線 の特性	伸び(%)	220	220	250	270		160	
	抗張力(MPa)	13	5	8	9		6	
	水平燃焼試験	0/10	10/10	10/10	10/10		10/10	
	垂直燃焼試験	0/10	10/10	10/10	0/10		0/10	
	耐摩耗性1	△	×	×	△		×	
	白化性	○	△	△	○		△	
	加熱変形(%)	31	22	23	29		22	
	押し出し性	○	○	○	○		×	

【0091】

【表10】

表10

比較例		15	16	17
a	SEPS	50	35	20
b	パラフィンオイル	10	45	12
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.870)	10	—	—
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.915)	—	—	—
d-5	EP07P	16	6	55
d-6	EP11	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—
e-1	ブロックポリプロピレン	6	6	5
f	マレイン酸変性LLDPE	8	8	8
g	有機パーオキサイド	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	100
B-2	キスマ5B	50	50	50
B-3	キスマ5	—	—	—
	酸化防止剤	1	1	1
	滑剤	2	2	2
シート物性	伸び %	380	440	500
	抗張力 MPa	11.0	8.0	7.7
	加熱変形	14	34	58
	硬度 A	ND	ND	ND
電線特性	伸び %	サンプル作製不可	420	サンプル作製不可
	抗張力 MPa		8.0	
	耐摩耗性 <sup>1</sup>		×	
	水平燃焼試験		5/5	
	60度傾斜試験		5/5	
	加熱変形率		41	
	白化現象		○	
	外観		×	
			ブリードあり	
	押し出し性	×	○	×

【0092】

【表11】

表11

比較例		18	19	20	21	22	23	24
a	SEPS	32	32	32	32	32	32	32
b	パラフィンオイル	20	20	20	20	20	20	20
c-1	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.870)	20	20	20	20	20	20	20
c-2	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン(0.915)	—	—	—	—	—	—	—
d-5	EP07P	10	10	10	10	10	10	—
d-6	EP11	—	—	—	—	—	—	—
d-7	EP57P	—	—	—	—	—	—	10
e-1	ブロックポリプロピレン	10	10	10	10	10	10	10
f	マレイン酸変性LLDPE	8	8	8	8	8	8	8
g	有機ハーフオキシド	0	1.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.1	1.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	100	100	40	350	20	35	100
B-2	キスマ5B	50	50	—	—	80	115	50
B-3	キスマ5	—	—	—	—	—	—	—
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び %	580	40	490	50	580	640	120
	抗張力 MPa	6.1	7.0	17.5	9.0	9.4	7.9	15.2
	加熱変形	74	10	29	14	24	20	19
	硬度 A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	91
電線の特性	伸び %	580	サンプル作製不可	500	50	600	640	サンプル作製不可
	抗張力 MPa	7.2		17.7	11.0	9.6	8.3	
	耐摩耗性 <sup>1</sup>	x		○	x	x	x	
	水平燃焼試験	5/5		0/5	5/5	5/5	5/5	
	60度傾斜試験	5/5		0/5	5/5	0/5	5/5	
	加熱変形率	82		39	22	58	38	
	白化現象	○		○	x	x	○	
	外観	○		○	x	○	○	
	押し出し性	○		○	△	○	○	

【0093】

【表12】



表12

	実施例	47	48	49	50	51	52	53	54
a	SEPS	5	5	15	15	15	15	15	15
b	パラフィンオイル	5	5	10	10	15	15	15	15
c-1	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体					25		30	30
d-1	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=33重量%)	70	70	50	50		25		
d-5	EP07P					20	20	20	20
e-3	ブロックポリブタジエン	15		20					
e-4	ブロックポリブタジエン(1)		15		20	20	20	15	15
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	5	5	5	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	250	250	250	250	150	150	150	150
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	120	130	140	120	320	330	310	320
	抗張力(MPa)	13	12	13	11	13	12	13	13
	加熱変形 121℃	14	16	12	14	12	14	13	14
	硬度(A)	94	92	96	94	93	87	93	87
電線 の特性	伸び(%)	150	160	160	150	330	310	320	300
	抗張力(MPa)	12	11	14	13	12	12	12	11
	水平難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	—*	—*	—*	—*
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○	○
	白化性	○	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	19	21	17	20	18	20	19	21
	押し出し性	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ヒートショック性	○	○	○	○	○	○	○	○

\* 評価せず

【0094】

\* \* 【表13】

表13

	実施例	55	56	57	58	59	60	61
a	SEPS	5	5	10	15	5	10	10
b	パラフィンオイル	5	5	5	5	5	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体							
d-2	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=41重量%)	40	35	50				
d-10	レバブレン700HV				30	60	55	30
d-5	EP07P							10
e-1	ブロックポリブタジエン	20	10	20	20	20	15	15
p-1	ベイマックDLS	5	15		5			5
p-2	ベイマックGLS	15	20	5	15		5	15
f	マレイン酸変性LLDPE	10	10	10	10	10	10	10
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	220	220	220	220	220	220	220
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	120	110	150	140	150	130	130
	抗張力(MPa)	10	11	11	10	11	11	10
	加熱変形 121℃	10	12	10	11	11	11	10
	硬度	93	93	92	93	93	92	91
電線 の特性	伸び(%)	160	130	160	170	170	150	170
	抗張力(MPa)	11	12	12	11	11	12	10
	水平難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	垂直難燃試験	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○
	白化性	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	18	22	19	19	19	20	19
	押し出し性	○	△	○	○	○	○	○
	加熱巻き付け (120℃1日 自己径)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【0095】

50 【表14】

表14

実施例		62	63
a	SEPS	15	15
b	パラフィンオイル	5	5
c-1	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体		
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=28重量%)	20	30
d-10	レバプレン700HV		
d-5	EP07P	10	
e-1	ブロックポリブチレン	20	20
p-1	ベイマックDLS	5	5
p-2	ベイマックGLS	15	15
f	マレイン酸変性LLDPE	10	10
g	有機パーオキサイド	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.6	0.6
B-1	キスマ5LH	150	150
	酸化防止剤	1	1
	滑剤	2	2
シート物性	伸び(%)	200	180
	抗張力(MPa)	15	17
	加熱変形 121°C	13	12
	硬度	89	90
電線 の特性	伸び(%)	230	200
	抗張力(MPa)	16	18
	水平難燃試験	10/10	10/10
	垂直難燃試験	0/10	0/10
	耐摩耗性1	○	○
	白化性	○	○
	加熱変形(%)	22	21
	押し出し性	○	○
	加熱巻き付け (120°C1日 自己径)	合格	合格

【0096】

【表15】

表15

実施例		64	65	66	67	68	69	70
a	SEPS	5	5	5	5	10	10	5
b	パラフィンオイル	5	5	5	5	5	5	5
c-3	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体	40						
c-4	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体		70					40
c-5	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体			30	30	5	20	
d-5	EP07P	10	5	10	10	5	10	10
e-1	ブロックポリブタジエン	35	5					35
e-2	ランダムポリブタジエン			45	30			
e-4	ATF-133					70	50	
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5	5	20	5	5	5
g	有機パーオキシサイド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
h	架橋助剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	200	160	160	150	150	150	250
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	滑剤	2	2	2	2	2	2	2
シート物性	伸び(%)	150	130	150	130	140	180	110
	抗張力(MPa)	18	16	17	17	10	12	13
	加熱変形 121℃	6	26	5	11	9	10	6
	硬度	98	95	98	96	95	94	98
電線 の特性	伸び(%)	230	160	260	180	220	240	170
	抗張力(MPa)	18	17	18	19	11	13	15
	水平難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	60度傾斜難燃試験	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
	耐摩耗性1	○	○	○	○	○	○	○
	耐摩耗性2	○	○	○	○	○	○	○
	加熱変形(%)	14	36	13	19	16	18	13
	押し出し性	○	△	○	○	○	○	○
	外観	○	○	○	○	○	○	○
	耐油性 85℃4時間							
	伸び残率	107	118	125	139	131	141	113
	抗張力残率	92	89	85	75	83	80	93

【0097】

【表16】

表16

実施例		71	72
a	SEPS	5	5
b	パラフィンオイル	5	5
c-3	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体		
c-4	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体		
c-5	エチレン・ $\alpha$ オレフィン共重合体	30	60
d-3	エチレン・酢酸ビニル共重合体 (VA=28重量%)	15	10
d-5	EP07P	10	5
e-1	ブロックポリプロピレン	30	5
e-2	ランダムポリプロピレン		
f	マレイン酸変性LLDPE	5	5
g	有機パーオキサイド	0.2	0.15
h	架橋助剤	0.4	0.4
B-1	キスマ5LH	150	150
	酸化防止剤	1	1
	滑剤	2	2
シート物性	伸び(%)	150	120
	抗張力(MPa)	17	14
	加熱変形 121℃	11	28
	硬度	98	92
電線の 特性	伸び(%)	180	150
	抗張力(MPa)	17	15
	水平難燃試験	5/5	5/5
	60度傾斜難燃試験	5/5	5/5
	耐摩耗性1	○	○
	耐摩耗性2	○	○
	加熱変形(%)	17	38
	押し出し性	○	△
	外観	○	○

【0098】表1～16の結果から明らかなように、実施例1～72で得られた難燃性樹脂組成物とこれを用いたシート、電線、光ファイバ心線、光ファイバコードは、必要とされる伸び、抗張力を有し、燃焼試験、耐摩耗性試験、白化性試験、加熱変形率のいずれも良好で、さらに実用上問題のない押し出し性を有し柔軟性に優れている。実施例1～8、10、12、13、18～20、22～25、55～61においては、垂直難燃試験にも合格するさらに優れた難燃性を有するものが得られている。また実施例17は成形後の材料収縮はほとんど起きず、良好な外観の成形プラグが得られている。さらに電源プラグ部にJIS C 3005で規定された難燃試験で用いられるバーナーの炎を15秒間あてたが、炎を引き離すと瞬時に消火が確認された。これに対し比較例1～24では、均一混練や押し出しができないか、あるいは、伸び、抗張力、白化性、押し出し性、柔軟性、硬度、難燃性、耐摩耗性、加熱変形性のいずれかに

問題があり、全ての特性が良好な電線は得られていない。なお、シランカップリング剤で前処理せずに水酸化マグネシウムを加えたのちシランカップリング剤と有機パーオキサイドを加えて得られた比較例12のコンパウンドは再成形困難であり、シート表面もブツが多数存在し、押し出しは不可能であった。また部分架橋反応が終了した後でビニルシラン処理水酸化マグネシウムを配合した比較例13は、電線の機械特性向上の効果が十分に得られていない。金属水和物は、部分架橋反応以前または同時に配合しなければ効果が認められないことがわかる。

#### 【0099】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、ノンハロゲン難燃材料であってかつリンを含まない材料で構成されており、機械特性、難燃性、耐熱性、柔軟性に優れるだけでなく、埋立や燃焼などの廃棄時において、有害な重金属化合物の溶出や、多量の煙、有害ガス（腐食性ガ

ス)の発生がない。また、本発明の配線材は、機械特性、難燃性及び耐熱性に優れるとともに、柔軟性に優れ、特に折り曲げによっても白化することがない。このように本発明の配線材は、リンを含まないノンハロゲン難燃配線材として柔軟性と機械強度を両立することができる優れた特性を有するものである。さらに、本発明の配線材の被覆層は、UL 105℃の高い耐熱性を有しながら、被覆材料として再溶融可能な材料を用いて形成することができることから、現行の被覆材料である架橋物で被覆した配線材と比較して、リサイクル性に富む配線材の提供を可能とするものである。以上から、本発明の配線材は、環境問題を考慮した電気・電子機器用配線材、例えば電源ケーブルなどとして非常に有用なものである。また、本発明の難燃性樹脂組成物は、このような配線材や、光ファイバ心線、光ファイバコード等の被覆材料として、また成形部品の材料として、さらにはチューブやテープ材料としても好適なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ブテン-1成分とプロピレン成分からなるアタクチックポリプロピレン重合体のDSCチャートである。

【図2】光ファイバ素線の外周に直接、被覆層を設けた本発明の光ファイバ心線の一実施例の断面図である。

【図3】複数の抗張力繊維を縦添えした1本の光ファイバ心線の外周に被覆層を形成した本発明の光ファイバコ

ードの一実施例の断面図である。

【図4】2本の光ファイバ心線の外周にそれぞれ複数の抗張力繊維を縦添えし、さらにその外周に被覆層を形成した本発明の光ファイバコードの別の実施例の断面図である。

【図5】耐摩耗性の試験装置の正面図である。

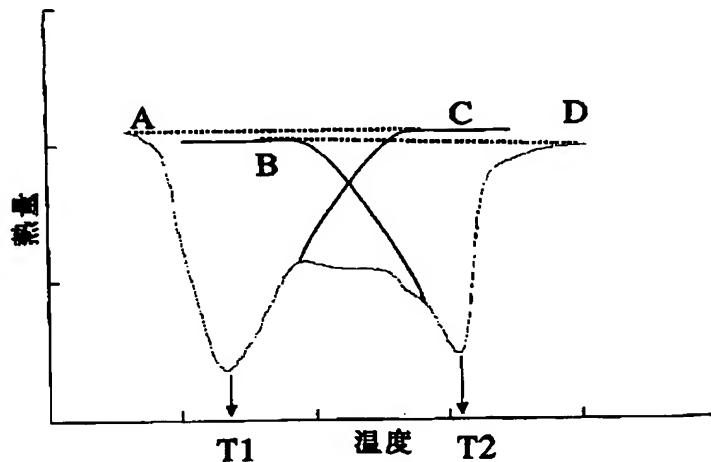
【図6】図5に示した耐摩耗性の試験装置中のブレードの正面図である。

【図7】柔軟性の試験方法を示した模式図である。

#### 【符号の説明】

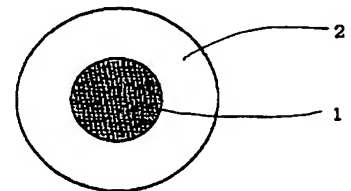
- 1 光ファイバ素線
- 2 被覆層
- 3 光ファイバ心線
- 4 抗張力繊維
- 5 被覆層
- 6 被覆層
- 7 絶縁電線
- 7 a 絶縁被覆層
- 7 b 導体
- 8 台
- 9 クランプ
- 10 荷重
- 11 ブレード
- 11 a、11 b ブレードの刃部の面

【図1】

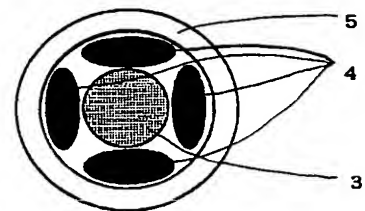


DSCチャート

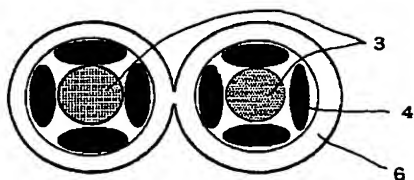
【図2】



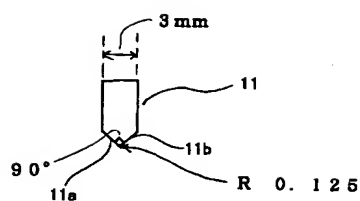
【図3】



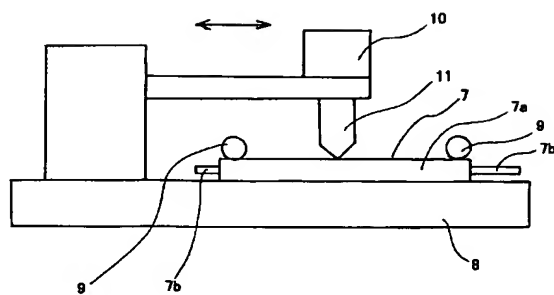
【図 4】



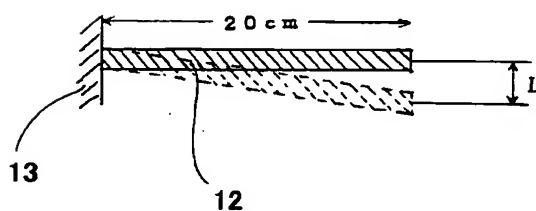
【図 6】



【図 5】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	
5/14		5/14	
5/3477		5/3477	
9/06		9/06	
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	
23/16		23/16	
23/26		23/26	
31/04		31/04	S
33/02		33/02	
33/06		33/06	
33/08		33/08	
53/02	Z A B	53/02	Z A B
91/00		91/00	
G 0 2 B 6/44	3 0 1	G 0 2 B 6/44	3 0 1 A
H 0 1 B 7/295		H 0 1 B 7/34	B

- (72) 発明者 西口 雅己  
東京都墨田区太平 1-15-3-705
- (72) 発明者 山田 仁  
千葉県市原市辰巳台東 4-3-1-B215
- (72) 発明者 橋本 大  
千葉県市原市辰巳台東 3-25

F ターム(参考) 2H050 BB07W BB09W BB10W BB17W  
BB19W BD03  
4F071 AA12X AA13 AA15X AA20X  
AA21X AA22X AA28X AA33  
AA33X AA71 AA75 AA76  
AA78 AB18 AC08 AC10 AC11  
AC12 AC16 AE02 AE03 AE07  
AE17 AF47 AH12 BB03 BC01  
BC05 BC07  
4J002 AE05X BB05Y BB06Z BB07Z  
BB08Z BB12U BB14U BB15U  
BB15Z BB21U BG04U BP01W  
BP02U DE078 DE148 DE189  
DE268 DE288 DJ008 DK009  
EH077 EK036 EK046 EK056  
EK066 EK086 EU189 FB098  
FB108 FB138 FB148 FD018  
FD146 FD157 GQ01  
5G315 CA03 CD01 CD05 CD14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**